

Fraccionamiento y transferencia de metales pesados desde los reservorios abióticos a la trama trófica en el sistema lagunar Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa

TESIS

Que para obtener el grado académico de

Doctor en Ciencias (Química Acuática)

presenta

M. en C. Martín Enrique Jara Marini

Director de tesis: Dr. Federico Páez Osuna

Comité tutoral: Dra. Elva Escobar Briones Dra. Ruth Cecilia Vanegas Pérez Dr. Carlos René Green Ruiz Dr. Martín Federico Soto Jiménez Dr. Miguel Betancourt Lozano Dr. Martín Frías Espericueta

Mazatlán, Sinaloa

Julio 2008

Este trabajo de doctorado se desarrolló en el Laboratorio de Geoquímica y Contaminación Costera del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Unidad Académica Mazatlán, bajo la dirección del Dr. Federico Páez Osuna y la codirección del Dr. Martín F. Soto Jiménez, con el apoyo de los proyectos institucionales del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología ejercidos por los dos investigadores titulares durante el período 2006-2008.

Los productos de este trabajo doctoral a la fecha, han sido dos artículos publicados en revistas indizadas de circulación internacional, que se presentan en los anexos XIII y XIV de la tesis. Además, una presentación en el III Congreso de Ecotoxicología y Química Ambiental en la modalidad de cartel titulada "*Distribución y Acumulación de Metales en el Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa*", que se derivó del segundo artículo.

El jurado de examen de grado estuvo integrado por:

Dra. Elva Escobar Briones	Presidente
Dr. Federico Páez Osuna	Secretario
Dra. Ruth Cecilia Vanegas Pérez	1er. Vocal
Dr. Carlos René Green Ruiz	2o. Vocal
Dr. Martín Federico Soto Jiménez	3er. Vocal
Dr. Miguel Betancourt Lozano	Suplente
Dr. Martín Frías Espericueta	Suplente

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Federico Páez Osuna por confiar en mí, darme la oportunidad de realizar el doctorado bajo su atinada dirección y enseñarme el camino de la dedicación.

Al Dr. Martín Soto Jiménez por su asesoría durante el desarrollo del trabajo, sobre todo en el uso de los isótopos estables en la reconstrucción de la trama trófica.

A las Dras. Elva Escobar Briones y Cecilia Vanegas Pérez por sus atinados comentarios en los exámenes tutorales y en las revisiones del manuscrito que permitieron el enriquecimiento del trabajo.

A las Dras. Patricia Bonilla Lemus, Adela Monreal Gómez, Carolina Ruíz Fernández y Cecilia Vanegas Pérez; a los Dres. Dr. José Luis Carballo Cenizo y Carlos Green Ruíz; y al M. en C. Santiago Capella Vizcaíno. Que fueron miembros del jurado de examen de candidatura, y que con sus preguntas, correcciones y sugerencias me permitieron enfocar con mayor claridad el trabajo de tesis.

A los Dres. Miguel Betancourt Lozano, Carlos René Green Ruiz y Martín Frías Espericueta, miembros del jurado de examen de grado, por sus comentarios y correcciones durante las revisiones al manuscrito.

A las siguientes personas que participaron en las diferentes fases del trabajo:

Q. Humberto Bojorquez Leyva por su apoyo técnico en los muestreos y en las diferentes fases del trabajo de laboratorio. Aparte, las vivencias en los muestreos.

M.C. Arturo Nuñez Pastén por su apoyo técnico en los muestreos y en la identificación, procesamiento y separación del zooplancton.

Ing. Alberto Castro del Río por el apoyo técnico en el análisis de granulometría de los sedimentos.

Sr. Luis Guillermo Altamirano por su apoyo logístico en la compra de materiales, recolección de las muestras e impresión de los ejemplares de tesis.

Sr. Juan Simón Aviléz por la recolección de las muestras de crustáceos y peces en los sitios del muestreo.

Ing. Pes. Elizabeth Frausto Sotelo y Dra. Rosalba Alonso Rodríguez por su invaluable apoyo en la identificación de las especies de fitoplancton. Asímismo, por la disponibilidad a apoyarme con materiales, pero sobre todo por su amistad desinteresada.

Dr. Jorge Ruelas Inzunza por las facilidades prestadas durante las determinaciones de mercurio. Además, sus consejos y puntos se vista fueron muy enriquecedores.

Dr. Michel Hendrickx por su apoyo con material bibliográfico relacionado con los crustáceos. Al Dr. José Salgado Barragán y al M.C. Sergio Rendón Rodríguez por su apoyo técnico en la identificación, depuración y procesamiento de los moluscos bivalvos, y en la identificación y disección de los crustáceos.

Dr. Francisco Flores Verdugo por su apoyo con material bibliográfico relacionado con los manglares. A los M.C Mariana Monroy, Georgina Quevedo y Leonardo Moroyoqui por su apoyo en la recolección e identificación de los mangles.

M.C. Alejandra Piñón Gimate por su ayuda en la recolección e identificación de las macroalgas.

Dr Felipe Amézcua Martínez por haber permitido el uso de las instalaciones, equipo de laboratorio y material bibliográfico durante la disección de los peces. Además su asesoría en una parte del análisis estadístico. A la M.C. Clarisa Soto y a los B.P. Iván Martínez, Daniel Moreno y Alberto Rodríguez por su ayuda en la identificación y disección de los peces.

Mat. Germán Ramírez, Lic. Carlos Suárez y Lic. Herlinda Rojas por su asesoría en una parte del análisis estadístico, su apoyo técnico en los diferentes programas computacionales y las facilidades para trabajar en el centro de cómputo.

M.C. María Fernanda Calderón y M.C. Korynthia López por su colaboración en el trabajo de laboratorio.

Pedro Allende y Clara Ramírez de la biblioteca "Ma. Elena Caso Muñóz" de la Unidad Académica Mazatlán, por las facilidades en la búsqueda, localización y recopilación del material bibliográfico.

Magaly Cordero Ruiz, Diana Juárez Bustos, Chantal Ruiz Guerrero, Guadalupe Godoy Medina y Gabriela Almaráz Mejía por su eficaz ayuda en todas las tareas relacionadas con el posgrado.

Natalia Medina y Marcela Cisneros por su apoyo en las tareas administrativas.

Daniel Sarabia, Antonio Valenzuela, Genaro Ramírez, Guillermo González, Esteban Velarde, Juan Toto y Alejandro Páez por su apoyo en la logística de los muestreos.

Jorge Rodríguez, Martín Guerrero, Ramón González[†], Esteban Guerrero, Lucio González y Rafael Chavez por las facilidades para acceder a las instalaciones del instituto.

Mis maestros de las diferentes asignaturas, que compartieron conmigo sus enseñanzas y experiencias académicas.

Summer McKean por sus atinados comentarios y correcciones en los dos manuscritos publicados en inglés.

Un especial agradecimiento a las siguientes personas e instituciones:

Eynar García, Alberto Rodríguez, Mariana Monroy, Alondra Martínez, Georgina Quevedo, Julio Herrera, Nadia Pérez, Carlos Moyeda, Joel Barrón, Yhara Meráz, Manuel Ayón, Leonardo Moroyoqui, María Fernanda Calderón, Clarisa Soto Alejandro del Río, y Daniel Moreno. Que fueron entrañables compañeros de posgrado y dentro del instituto, que me brindaron su amistad y con los que compartí muchos momentos de estudio y convivencia, que nos hicieron fraternos.

Q.B. René Valenzuela por su apoyo en los trámites administrativos y sobre todo por brindarme su amistad sincera.

Dr. Guillermo Fernández y los M.C. Alejandra Piñón y Benjamín Yañez, por intercambiar conmigo sus conocimientos, ideas, opiniones y puntos de vista, que ampliaron nuestros panoramas.

Comité directivo del Fondo de Protección y Seguridad Social de los trabajadores del Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, en las unidades de Mazatlán y Hermosillo; que durante el período 2005-2008 me permitieron hacer uso del servicio médico. Especial mención para los Dres. Aida Peña Ramos, Pablo Almazán, Francisco Martínez y Levid Torres, así como para Juan Pedro Contreras y Ma. Elena Ramírez por su decidida ayuda en los trámites del FOPSS.

Al Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, A.C. por las facilidades para realizar mis estudios de posgrado. Especialmente a los Dres. Alfonso Gardea y Ana María Calderón de la Barca, por su irrestricto apoyo al desarrollo de mis estudios de doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para realizar mis estudios.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente al Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, que a través de su comité de admisión al posgrado creyeron y confiaron en mi potencial académico. Además, por permitirme ser parte de esta gran alma mater y su legado: *por mi raza hablará el espíritu*.

Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber

Albert Einstein

DEDICATORIA

A la memoria de mi madre

Que me enseñó a ser perseverante. Siempre te amaré

A Julia, Alaíde y Ana Paula

Los motores de mi vida. El sacrificio nos unió aún más. Las amo

A la memoria de mi padre, mi hermano y mi abuela

Los llevo en mi corazón

A Ma. Jesús, Antonio, Margarita y Esperanza

Que a pesar de todo nos mantenemos unidos

INDICE

Página

	LISTA DE FIGURAS	xii
	LISTA DE TABLAS	xvii
	RESUMEN	xxi
	ABSTRACT	xxii
1.	MARCO DE REFERENCIA	1
2.	ANTECEDENTES	3
	2.1. Los metales pesados en los sistemas acuáticos	3
	2.2. Los sedimentos como reservorio de metales pesados	5
	2.2.1. Fraccionamiento geoquímico de los metales pesados	6
	2.2.2. Normalización de metales pesados en los sedimentos	9
	2.3. Incorporación de los metales pesados en los organismos acuáticos	12
	2.3.1. Transporte no mediado o difusión simple	13
	2.3.2. Transporte mediado	15
	2.3.3. Endocitosis	16
	2.4. Mecanismos de regulación de metales en organismos acuáticos	17
	2.5. Biomonitoreo de metales pesados en los sistemas marinos	19
	2.6. Toxicidad de los metales pesados en los sistemas acuáticos	27
	2.7. Bioconcentración, bioacumulación y biomagnificación de metales	28
	2.7.1. Bioconcentración	32
	2.7.2. Bioacumulación	32
	2.7.3. Biomagnificación	33
	2.8. Los isótopos estables en los sistemas acuáticos	33
3.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	38
4.	HIPÓTESIS	40
5.	OBJETIVOS	41
	5.1. Objetivo general	41
	5.2. Objetivos específicos	41
6.	AREA DE ESTUDIO	42

INDICE (Continuación)

			Página
7.	MATERIAL	ES Y MÉTODOS	44
	7.1.Lavado	o y preparación del material de laboratorio	44
	7.2. Diseño	de muestreo	44
	7.3. Recole organis	ección, disección, medición e identificación de los smos	45
	7.4. Recole	ección de las muestras de agua y de sedimento	48
	7.5. Digesti	ón de las muestras biológicas	52
	7.6. Extrace	ción secuencial y total de metales pesados en sedimentos	52
	7.7. Análisi	s de metales	54
	7.8. Determ	ninación de carbonatos	55
	7.9. Análisi	s granulométrico	56
	7.10.Deter	minación de materia orgánica	56
	7.11.Anális	sis de isótopos estables	57
	7.12.Contro	ol analítico	57
	7.13.Anális	sis de datos	63
	7.13.1.	Factor de enriquecimiento	63
	7.13.2.	Grado de piritización	63
	7.13.3.	Factor de bioconcentración	64
	7.13.4.	Factor de biomagnificación	64
	7.14.Anális	sis estadístico	64
8.	RESULTA	DOS Y DISCUSION	67
	8.1.Caract 8.1.1.	erísticas físicas y químicas de los sedimentos superficiales Tamaño de partícula, contenidos de carbonatos y de	67
		materia orgánica	67
	8.1.2.	Concentraciones totales de metales pesados	70
	8.1.3.	Relaciones entre las propiedades físicas y químicas	83
	8.1.4.	Factores de enriquecimiento	89
	8.2. Distribu sedime	ución de metales en las fracciones geoquímicas de los entos superficiales	96
	8.2.1. F	Fracción reactiva	96

INDICE (Continuación)

			Página
	8.2.2.	Fracción de silicatos	104
	8.2.3.	Fracción de piritas	109
	8.2.4.	Fracción litogénica o residual	118
8	.3. Compa con	aración de las concentraciones biodisponibles de metales las encontradas en otros sistemas costeros	125
8	.4. Compa de la	aración entre las concentraciones de metales totales y las as fracciones geoquímicas obtenidas en los sedimentos erficiales	128
Q	5 Concer	ntración de metales disueltos y suspendidos en las aguas	120
0			120
	0.5.1.	Cabino	130
	8.5.2.	Cobre	133
	8.5.3.		135
	8.5.4.		136
	8.5.5.	Zinc	137
8	.6. Conce	ntración de metales en los organismos	140
	8.6.1.	Organismos planctónicos	140
	8.6.2.	Plantas	148
	8.6.3.	Moluscos bivalvos	162
	8.6.4.	Crustáceos	170
	8.6.5.	Peces	183
8	.7. Recon	strucción de la trama trófica	232
8	.8. Transfe	erencia de metales en la trama trófica	250
	8.8.1. N	Metales en los grupos funcionales de organismos	251
	8.8.2. 7	Transferencia de metales en la trama trófica	258
9. C	ONCLUS	IONES	284
10. F	RECOME	NDACIONES	290
11. E	BIBLIOGF	2AFÍA	291
12. <i>i</i>	ANEXOS.		317

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Vías de ingestión y eliminación de metales pesados que ocurren en los organismos acuáticos	12
2	Formas de incorporación de los metales pesados en los organismo acuáticos	os 14
3	Esquema básico del principio de cuantificación de isótopos estable por espectrometría de masas	s 37
4	Localización de los 4 transectos (A, B, C, y D) de muestreo en el sistema lagunar de Urías, Puerto de Mazatlán, Sinaloa	43
5	Análisis jerárquico de grupos de las propiedades físicas y químicas de los sedimentos superficiales de el Estero de Urías	s 84
6	Análisis del componente principal de las propiedades físicas y químicas de los sedimentos superficiales del Estero de Urías	87
7	Factores de enriquecimiento promedio de los metales en los sedimentos superficiales normalizados con Al en los sitios de estudio en el Estero de Urías	91
8	Concentración de Cd en la fracción reactiva (FI) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías	99
9	Concentración de Cu en la fracción reactiva (FI) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías	101
10	Concentración de Hg en la fracción reactiva (FI) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías	101
11	Concentración de Pb en la fracción reactiva (FI) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías	102
12	Concentración de Zn en la fracción reactiva (FI) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías	103
13	Concentración de Cd en la fracción de silicatos (FII) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías	105
14	Concentración de Cu en la fracción de silicatos (FII) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías	107

Figura		Página
15	Concentración de Hg en la fracción de silicatos (FII) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías	107
16	Concentración de Pb en la fracción de silicatos (FII) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías	109
17	Concentración de Zn en la fracción de silicatos (FII) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías	110
18	Concentración de Cd en la fracción de piritas (FIII) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías	112
19	Concentración de Cu en la fracción de piritas (FIII) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías	113
20	Concentración de Hg en la fracción de piritas (FIII) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías	115
21	Concentración de Pb en la fracción de piritas (FIII) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías	117
22	Concentración de Zn en la fracción de piritas (FIII) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías	119
23	Concentración de Cd en la fracción residual (FIV) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías	120
24	Concentración de Cu en la fracción residual (FIV) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías	122
25	Concentración de Hg en la fracción residual (FIV) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías	122
26	Concentración de Pb en la fracción residual (FIV) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías	124
27	Concentración de Zn en la fracción residual (FIV) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías	124
28	Factores de bioconcentración en las 3 especies de macroalgas de género <i>Ulva</i> , muestreadas durante el período de Marzo-Abril en el sistema lagunar Estero de Urías	el I 155

Figura		Página
29	Factores de bioconcentración en las 3 especies de macroalgas de género Gracilaria, muestreadas en el sistema lagunar Estero de Urías como sigue: <i>G. crispata</i> durante el período de Marzo-Abril; <i>G. vermicullophylla</i> y <i>G. turgida</i> durante el período de Agosto-Septiembre	l 155
30	Factores de bioconcentración en las especies de macroalgas Gracilaria serticularioides y Chaetomorpha linum muestreadas en el sistema lagunar Estero de Urías	156
31	Factores de bioconcentración en las dos especies de bivalvos durante los dos períodos, en el sistema lagunar Estero de Urías	169
32	Factores de bioacumulación de Cd y Cu en los tejidos de lisa durante los dos períodos, en el sistema lagunar Estero de Urías	193
33	Factores de bioacumulación de Hg y Pb en los tejidos de lisa durante los dos períodos, en el sistema lagunar Estero de Urías	194
34	Factores de bioacumulación de Zn en los tejidos de lisa durante los dos períodos, en el sistema lagunar Estero de Urías	196
35	Factores de bioconcentración de los 5 metales en las branquias de lisa durante los dos períodos de estudio, en el sistema lagunar Estero de Urías	197
36	Factores de bioacumulación de Cd y Cu en los tejidos de mojarra durante los dos períodos, en el sistema lagunar Estero de Urías	208
37	Factores de bioacumulación de Hg y Pb en los tejidos de mojarra durante los dos períodos, en el sistema lagunar Estero de Urías	209
38	Factores de bioacumulación de Zn en los tejidos de mojarra durante los dos períodos, en el sistema lagunar Estero de Urías	210
39	Factores de bioaconcentración de los 5 metales en las branquias de mojarra durante los dos períodos, en el sistema lagunar Estero de Urías	211
40	Factores de bioacumulación de Cd y Cu en los tejidos de pargo durante los dos períodos, en el sistema lagunar Estero de Urías	220

Figura		Página
41	Factores de bioacumulación de Hg y Pb en los tejidos de pargo durante los dos períodos, en el sistema lagunar Estero de Urías	222
42	Factores de bioacumulación de Zn en los tejidos de pargo durante los dos períodos, en el sistema lagunar Estero de Urías	223
43	Factores de bioaconcentración de los 5 metales en las branquias de pargo durante los dos períodos, en el sistema lagunar Estero de Urías	224
44	Factores de bioacumulación de los 5 metales en los tejidos de <i>H. leuciscus</i> durante el período de Agosto-Septiembre, en el sistema lagunar Estero de Urías	230
45	Factores de bioacumulación de los 5 metales en las branquias de <i>H. leuciscus</i> durante el período de Agosto-Septiembre, en el sistema lagunar Estero de Urías	231
46	Tendencia de los niveles promedio de δ^{13} C (± DE) graficados contr los promedios de δ^{15} N (± DE) en el sedimento, el material particu- lado y los organismos colectados en el sistema lagunar Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa	ra 243
47	Niveles promedio de promedio de δ^{13} C (± DE) graficados contra los promedios de δ^{15} N (± DE) en el material particulado y los organismos colectados en el sistema lagunar	245
48	Análisis jerárquico de grupos para lo niveles de δ^{13} C y de δ^{15} N en los organismos colectados en el sistema lagunar Estero de Urías .	248
49	Transferencia trófica de Cd entre los reservorios abióticos y los organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa.	260
50	Tendencia del contenido de Cd, al incrementarse el nivel trófico en los organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa.	262
51	Transferencia trófica de Cu entre los reservorios abióticos y los organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa.	264

Figura		Página
52	Tendencia del contenido de Cu, al incrementarse el nivel trófico en los organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa	268
53	Transferencia trófica de Hg entre los reservorios abióticos y los organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán Sinaloa.	, 270
54	Tendencia del contenido de Hg, al incrementarse el nivel trófico en los organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa	272
55	Transferencia trófica de Pb entre los reservorios abióticos y los organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán Sinaloa.	, 273
56	Tendencia del contenido de Pb, al incrementarse el nivel trófico en los organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa	276
57	Transferencia trófica de Zn entre los reservorios abióticos y los organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán Sinaloa.	, 277
58	Tendencia del contenido de Zn, al incrementarse el nivel trófico en los organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa	280

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1a	Efectos adversos de AI, As, Cd y Cu en organismos acuáticos	29
1b	Efectos adversos de Cr, Hg, Pb y Zn en organismos acuáticos	30
2	Procesos que controlan la transferencia de metales pesados desde la presa a niveles tróficos superiores	32
3	Abundancia y masa atómica de algunos isótopos estables en la naturaleza	35
4	Muestras recolectadas en las dos estaciones (Marzo-Abril y Agosto Septiembre de 2006) en el sistema lagunar Estero de Urías	- 49
5	Esquema de extracción secuencial para obtener las 4 fracciones	53
6	Condiciones de operación del horno de grafito acoplado al espectro fotómetro de absorción atómica en la cuantificación de Cd y Pb	55
7	Condiciones en la igualación de matrices en los estándares para la cuantificación de metales	59
8	Concentración de los metales analizados en los materiales de referencia biológicos (μg/g ± DE)	60
9	Concentración de los metales analizados en los materiales de referencia de sedimentos (μ g/g ± DE)	61
10	Límites de detección en la cuantificación de metales en las fraccio- geoquímicas y contenido total	62
11	Propiedades físicas y químicas (promedio ± DE) de las muestras de sedimentos superficiales durante los dos muestreos en los sitios de estudio del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán	e 68
12	Concentraciones promedio o intervalos de metales en sedimentos de diversas regiones de México	71
13	Concentraciones promedio o intervalos de metales en sedimentos de diversas regiones del mundo	72

LISTA DE TABLAS (Continuación)

Tabla		Página
14	Matriz de correlación de Pearson entre las propiedades químicas y físicas de los sedimentos superficiales obtenidos en el Estero de Urías	86
15	Factores de enriquecimiento de los metales normalizados con Al en los sedimentos superficiales de los sitios de estudio en el Estero de Urías	90
16	Comportamiento de los FE de los metales en el sistema lagunar en muestras de sedimentos obtenidas en diferentes épocas	93
17	Factores de enriquecimiento en sedimentos de diversas regiones del mundo y de México	95
18	Concentraciones de metales biodisponibles en diversos sistemas costeros del mundo y de México	126
19	Diferencias en las concentraciones de metales (µg/g) determinadas por la suma de las fracciones geoquímicas y la digestión completa en los sedimentos superficiales de los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías	129
20	Concentraciones de metales (µg/L) en las fases disuelta y suspend da de las muestras de aguas recolectadas en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa	i- 132
21	Concentración de los cinco metales analizados (µg/g base seca ± DE) en las muestras de fitoplancton y de zooplancton obtenidas durante los dos muestreos en el sistema lagunar Estero de Urías	143
22	Concentración de los cinco metales analizados (µg/g base seca ± DE) en las muestras de macroalgas obtenidas durante los dos muestreos en el sistema lagunar Estero de Urías	150
23	Concentración de los cinco metales analizados (µg/g base seca ± DE) en las muestras de hojas de las dos especies de mangles obtenidas durante los dos muestreos en el sistema lagunar Estero de Urías	158
24	Factores de bioconcentración para los 5 metales en las hojas de las dos especies de mangle estudiadas en el Estero de Urías, Puerto de Mazatlán	161

LISTA DE TABLAS (Continuación)

Tabla		Página
25	Concentración de los 5 metales analizados (µg/g base seca ± DE) en las dos especies de bivalvos colectados en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán	164
26	Distribución de la concentración de los 5 metales (μ g/g base seca ± DE) en los tejidos de camarón blanco colectados en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán	172
27	Distribución de la concentración de los 5 metales (µg/g base seca ± DE) en los tejidos de camarón café colectados en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán	177
28	Distribución de la concentración de los 5 metales (µg/g base seca ± DE) en los tejidos de jaiba colectadas en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán	179
29	Distribución de la concentración de Cd, Cu, Hg, Pb y Zn (µg/g base seca ± DE) en los tejidos de lisa colectadas en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán	e 185
30	Correlaciones de Pearson entre los tejidos de lisa en los metales analizados	190
31	Correlaciones de Pearson entre los metales analizados en los tejidos de lisa	192
32	Distribución de la concentración de Cd, Cu, Hg, Pb y Zn (µg/g base seca ± DE) en los tejidos de mojarra colectadas en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán	e 199
33	Correlaciones de Pearson entre los tejidos de mojarra en los metales analizados	205
34	Correlaciones de Pearson entre los metales analizados en los tejidos de mojarra	206
35	Distribución de la concentración de Cd, Cu, Hg, Pb y Zn (µg/g base seca ± DE) en los tejidos de pargo colectadas en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán	e 213
36	Correlaciones de Pearson entre los tejidos de pargo en los metales analizados	218

LISTA DE TABLAS (Continuación)

Tabla		Página
37	Correlaciones de Pearson entre los metales analizados en los tejidos de pargo	219
38	Distribución de la concentración de Cd, Cu, Hg, Pb y Zn (µg/g base seca ± DE) en los tejidos de roncacho colectadas durante el muestreo de Agosto-Septiembre en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán	225
39	Correlaciones de Pearson entre los tejidos de roncacho en los metales analizados	228
40	Correlaciones de Pearson entre los metales analizados en los tejidos de roncacho	229
41	Intervalos de valores δ^{13} C y de δ^{15} N en los diferentes componentes abióticos y bióticos, colectados durante los dos muestreos en el sistema lagunar Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa	234
42	Concentración de metales (µg/g) en los grupos de organismos colectados durante el muestreo de marzo-abril en el sistema lagunar Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa	252
43	Concentración de metales (µg/g) en los grupos de organismos colectados durante el muestreo de agosto-septiembre en el sistema lagunar Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa	253

RESUMEN

Los ecosistemas costeros marinos son de gran importancia económica, social y ecológica, Las diferentes actividades que se desarrollan en los alrededores del Estero de Urías (Puerto de Mazatlán) han tenido un impacto significativo sobre los niveles de metales pesados, habiendo una tendencia a incrementarse. Es así como en este trabajo se planteó estudiar el comportamiento de las concentraciones de Cd, Cu, Pb, Zn y Hg en reservorios abióticos y organismos de los diversos estratos de la trama trófica del sistema lagunar de Urías, con la idea de elucidar la transferencia, bioconcentración y, en su caso, biomagnificación de los metales pesados a través de dichos estratos. Adicionalmente se planteó realizar la reconstrucción de la trama trófica a través del análisis de los isótopos estables de C y N. Para ello se recolectaron 40 muestras de sedimentos superficiales, 26 de agua y 320 de organismos, en 4 sitios de un área con la mayor diversidad biológica del sistema lagunar. Se cuantificaron los metales pesados en: (a) las fracciones disuelta y suspendida del agua; (b) totales y en 4 fracciones geoquímicas de los sedimentos superficiales; y (c) en diversos tejidos de los organismos. También se hizo una caracterización física y química de los sedimentos. Asímismo, se determinaron los isótopos estables de C y N en los sedimentos, el material particulado en el agua y los tejidos de los organismos. En los sedimentos superficiales predominaron los limos y las arcillas, con un orden de las concentraciones totales como sigue: Al>>Zn>>Pb>Cu> Cd>Hg mientras que los elementos normalizados con Al mostraron un orden en los factores de enriquecimiento Cd>>Hg>Pb>Zn>Cu. Los mayores niveles de metales estuvieron ligadas a las fracciones no biodisponibles (>51%) y la fracción biodisponible tuvo un orden de Zn>Cu>Pb>Cd>Hg. La distribución de metales disueltos en las aguas Cu>Pb>Ha>Zn>Cd. fue mientras que en la fase suspendida fue Pb>Cu>Zn>Hg>Cd. En cuanto a los organismos, todos mostraron órdenes de concentración diferentes de los 5 metales; sin embargo, los factores de bioconcentración mostraron rasgos destacables: las macroalgas reflejaron bien la exposición a Cu, Pb y Zn, el ostión puede ser usado como biomonitor a la exposición a Cu y Zn, el mejillón como biomonitor a la exposición a Hg; mientras que las branquias es el tejido que mejor reflejó la exposición a todos los metales en los peces. En cuanto a la reconstrucción de la trama trófica en el sistema lagunar, los valores de δ^{13} C permitieron establecer un flujo energético desde el material particulado al zooplancton y a los moluscos bivalvos, del fitoplancton al zooplancton y del plancton a los moluscos bivalvos. Se determinó una correlación estadísticamente positiva entre los valores de δ^{13} C y de δ^{15} N de los sedimentos, del material suspendido y de todos los organismos de la trama trófica. Además, se estableció una trama trófica de 4 niveles entre los organismos, con una correlación estadísticamente positiva entre el material particulado y los organismos analizados. En cuanto a la transferencia de metales en la trama trófica estudiada, los factores de biomagnificación de los metales mayores a 1 variaron entre 25 y 77.5% en las relaciones tróficas establecidas. Se estableció la biomagnificación de Cu, Hg y Zn en las mismas.

ABSTRACT

The ecology, economy and social relevance of coastal marine ecosystems are recognized. These ecosystems embrace a great variety of habitats, possessing a high biological diversity and a rich and complex food web. Moreover, constitute important fishery and nursery grounds, and some of which include human settlements. Mazatlán city enclose a lagoon system known as Estero de Urías and there are many activities related to harbor, industrial and tourism in Northwest of México. Many studies found high levels of heavy metals in surface sediments and organisms of the lagoon produced by anthropogenic activities. The aims of present work were: (a) to examine the actual trends of Cd, Cu, Pb, Zn, and Hg concentrations in water, surface sediments and biota samples; (b) to identify the food sources supporting the dominant species in the trophic network and estimate the total number of trophic levels; and (c) to study the bioaccumulation, biomagnification and transference of those metals through food web. Samples of surface sediments (40), water (26) and biota (320) in four sites of Estero de Urías lagoon were collected. Levels of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in dissolved and suspended phases in water, total and geochemical fractions in sediments, and tissues of biota were analyzed. Grain size, organic carbon and carbonate contents of the surface sediments were also determined. Moreover, C and N stables isotopes in sediment surface organis matter, suspended particulate organic matter and tissue of biota were analyzed. Mud represented from 89.5 to 92.3 % of the sediments, containing considerable amounts of carbonates and organic carbon. Heavy metal concentration order in sediment was Al>>Zn>>Pb>Cu>Cd >Hg but Al normalization of enrichment factors showed different order: Cd>>Hg >Pb>Zn>Cu. Most of metals were associated to no-bioavailable (>51%) while the order of bioavailable fraction was Zn>Cu>Pb>Cd>Hg. Waters phases had different metal concentration order: Cu>Pb>Ha>Zn>Cd for dissolved and Pb>Cu>Zn>Ha>Cd for suspended. Biota showed different concentration order in tissues. However, some patterns were detected: macroalgae can be used as indicators of Cu, Pb and Zn exposure, oyster as biomonitor of Cu and Zn exposure and mussel reflected the Hg exposure. Additionally, gills fishes accumulated significant levels of heavy metals from water phases. Based in δ^{13} C composition there was a carbon flux from particulate organic matter to zooplankton and bivalves mollusks, from phytoplankton to zooplankton, and from plankton to bivalves mollusks. A linear regression between δ^{13} C and δ^{15} N levels through sediment and particulate organic matter to trophic network. Moreover, 4 trophic levels in the studied biota were established. Finally, positive biotransference of heavy metals (biomagnification factors >1) ranged from 25 to 77.4% of the determined trophic relationships. Biomagnification was evident for Cu, Hg and Zn.

1. MARCO DE REFERENCIA

El Golfo de California posee una actividad hidrotermal y una productividad primaria características, lo que lo hace de una gran riqueza biológica y diversidad genética, albergando a miles de especies, muchas de estas endémicas de la región (Flores-Verdugo *et al.*, 1992; Amezcua-Linares, 1996; Hendrickx *et al.*, 2002; Páez-Osuna *et al.*, 2003). Este cuerpo de agua está rodeado por los estados de Baja California y Baja California Sur al oeste, y los estados de Sonora y Sinaloa al este, lo que lo hace una región fragmentada, culturalmente diversa y con contrastes étnicos, políticos y socioeconómicos. Se estima que unos 6 millones de personas dependen de las actividades que se desarrollan en el golfo, principalmente relacionadas con la agricultura, pesca y acuacultura, y en menor escala el turismo (Páez-Osuna *et al.*, 2003).

A lo largo de todo el litoral del golfo de California se han desarrollado varias ciudades y poblados, por lo que las fuentes de contaminación más comunes en las aguas costeras del golfo son las aguas domésticas urbanas, rurales e industriales no tratadas, que son descargadas, ocasionando un deterioro en la calidad del agua y la contaminación de los diversos cuerpos de agua costeros. Además, las zonas agrícolas altamente tecnificadas e intensivas de la región ocasionan contaminación por plaguicidas y fertilizantes (Osuna-López e Izaguirre-Fierro, 2000).

En este contexto se ubica el Puerto de Mazatlán, que posee un desarrollo turístico, portuario e industrial que lo hacen ser el segundo polo de desarrollo en el estado de Sinaloa (Gobierno del Estado de Sinaloa, 2004). Se reconoce que las diferentes actividades antropogénicas han tenido un impacto significativo sobre los niveles de los diversos contaminantes, incluidos los metales pesados (Páez-Osuna, 1996). En diferentes estudios se han cuantificado concentraciones totales elevadas de metales pesados en diferentes sistemas costeros del golfo (Green-Ruíz y Páez-Osuna, 2001; Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001a, 2001b; Soto-Jiménez *et al.*, 2003; Ruiz-Fernández *et al.*, 2003), indicando una tendencia a incrementarse los niveles, sobre todo en las zonas de mayor influencia por

actividades relacionadas con el crecimiento urbano e industrial (Páez-Osuna, 1996; Osuna-López e Izaguirre-Fierro, 2000). Los impactos se han relacionado con efluentes de las industrias procesadoras de productos marinos, flotas pesqueras y de turismo y de una planta termoeléctrica y de granjas camaronícolas (Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001a, 2001b; Soto-Jiménez *et al.*, 2003; Frías-Espericueta *et al.*, 2005). Asímismo, a través del fraccionamiento geoquímico, se ha encontrado que las concentraciones biodisponibles de metales en los sedimentos de estos ecosistemas representan porcentajes importantes de la concentración total determinada (Green-Ruíz y Páez-Osuna, 2001; Soto-Jiménez *y* Páez-Osuna, 2001a, 2001b; Soto-Jiménez *et al.*, 2003; Ruiz-Fernández *et al.*, 2003). Otro aspecto que se ha abordado en estudios de ecosistemas del Golfo de California, ha sido la transferencia de metales pesados en la trama trófica y se encontraron valores de los factores de transferencia >1 para Cd, Pb y Zn (Ruelas-Inzunza y Páez-Osuna, 2007).

Dentro de este contexto se plantea el presente estudio que abarca los dos aspectos: por un lado, del fraccionamiento geoquímico; y por el otro, la transferencia de metales pesados a través de la trama trófica en un sistema lagunar urbanizado, el Estero de Urías que se ubica en Mazatlán, Sinaloa. Es decir, que de manera integral, permitan conocer la distribución de los niveles de metales pesados en organismos de los diferentes estratos de la trama trófica. Un enfoque novedoso y multidisciplinario es el uso de los isótopos estables de C y N, que permiten establecer las fuentes de carbono y los niveles tróficos que ocupan los organismos en la trama (Minigawa y Wada, 1984; Fry, 1988; Cabana y Rasmussen, 1994). La combinación del análisis de estos isotópos estables y la determinación de las concentraciones de metales pesados, nos permitirá entender las posibles rutas de estos contaminantes desde reservorios abióticos a los organismos, cómo se transfieren y biomagnifican en la trama trófica, y las posibles implicaciones que sobre la salud pública pudieran tener.

2. ANTECEDENTES

2.1. Los metales pesados en los sistemas acuáticos

Existen diferentes contaminantes que afectan a los sistemas acuáticos, entre los que se encuentran los microoganismos patógenos, la materia orgánica, los hidrocarburos del petróleo, los nutrientes, los plaguicidas y los metales pesados (GESAMP, 1990; SETAC. 1994; JAMP. 1998; Soto-Jiménez, 1998; ECOFRAM, 1999; Páez-Osuna y Frías-Espericueta, 2001; O'Connor, 2002). La gran mayoría de los contaminantes están directamente relacionados con actividades humanas y llegan a los sistemas acuáticos por diferentes vías, principalmente por descargas directas tanto vía drenes, canales naturales o artificiales, depósitos atmosféricos y a través de aguas subterráneas.

El término *metales pesados* se refiere a un grupo de elementos que en la tabla periódica se identifica como metales y metaloides, que poseen una densidad mayor a 5 g/cm³. A diferencia de sustancias contaminantes como plaguicidas, hidrocarburos y plásticos, los metales pesados están presentes de manera natural en la corteza terrestre y algunos de ellos forman parte de los seres vivos. Es por esto que existen intervalos de concentraciones naturales o básicas de estos elementos en los suelos, sedimentos, aguas, atmósfera y en los organismos vivos (Tessier *et al.*, 1979; Kersten y Förstner, 1986; Luoma, 1989).

Los metales pesados se dividen en esenciales y no-esenciales, considerando a estos últimos como aquellos sin una función biológica definida. Según Simkiss y Mason (1983) las características para ser considerado un metal esencial son: (a) estar presente en todos los tejidos, (b) mantener una concentración dentro de un intervalo constante, (c) ser capaz de producir anormalidades fisiológicas si se le excluye del organismo y (d) ser capaz de remediar estas anormalidades si es reincorporado al cuerpo. Entre los metales esenciales se encuentra el cromo, cobalto, cobre, selenio, hierro, manganeso, molibdeno, niquel, vanadio y zinc. El zinc es activador de muchas enzimas,

como la anhidrasa carbónica, mientras que el cobre participa en varios procesos enzimáticos de diferentes organismos y es parte funcional de la hemocianina, proteína del sistema respiratorio de moluscos, crustáceos y artrópodos (Rainbow, 2002). Entre los metales sin función biológica se encuentran oro, plata, cadmio, mercurio, arsénico y plomo, que pueden manifestar toxicidad a cualquier concentración (Rainbow, 1993). Aunque se ha demostrado que el cadmio tiene funciones metabólicas en la anhidrasa carbónica de algunas especies de diatómeas oceánicas (Cullen *et al.*, 1999), se considera sin función biológica para el resto de los organismos acuáticos (Rainbow, 2002).

Los metales pesados, incluidos los esenciales, son potencialmente tóxicos cuando sobrepasan ciertos niveles de concentración. Se sabe que estos elementos actúan sobre los sistemas enzimáticos en los compartimientos celulares de los organismos, ocasionando efectos que pueden llegar a ser graves aún a niveles bajos (Páez-Osuna, 1996; Langdon et al., 2003). En los sistemas acuáticos, los metales son contaminantes persistentes, que se bioacumulan a través de las cadenas tróficas, afectando principalmente a los organismos en estadios larvales y juveniles (Hosch, 1996). Los efectos adversos se pueden reflejar desde problemas de crecimiento hasta mortandad de las especies (Rainbow, 2002). Existen diferentes factores fisicoquímicos y biológicos que afectan la toxicidad de los metales (Simkiss y Mason, 1983; Rainbow, 1993; Kakkar y Jaffery, 2005); entre los primeros están la especie química, el pH, la salinidad, le temperatura, la presencia de otros metales y de otros contaminantes (Tessier et al., 1979; Mahan et al., 1987), mientras que entre los segundos están el ciclo de vida, hábitos alimenticios, sexo, peso y talla de los organismos (Mance, 1987; Phillps y Rainbow, 1994; Write, 1995; Chang, 1996).

Los sistemas acuáticos se dividen en tres compartimentos ambientales donde pueden estar presentes los metales pesados: el agua, los sedimentos y la biota. El agua es un reservorio abiótico donde se presentan los metales como iones disueltos en forma libre o como complejos, o adsorbidos al material fino (< 2 mm) (Florence, 1982; Phillps y Rainbow, 1994). Los sedimentos son considerados el depósito final de los metales, ya que poseen componentes con

muy alta afinidad a estos elementos (Tessier *et al.*, 1979; Mahan *et al.*, 1987). La movilización de los metales puede ocurrir a partir de estos reservorios, dependiendo de las condiciones fisicoquímicas del medio acuático (Tessier *et al.*, 1979; Florence, 1982; Mahan *et al.*, 1987). Además, en los sedimentos también ocurre la transformación de algunos de los metales como mercurio y estaño (metilación y etilación), bajo condiciones reductoras y anaeróbicas (Cappuyns *et al.*, 2002; Prego y Cobelo-García, 2003), especies químicas orgánicas que en la mayoría de los casos son más tóxicas que las formas inorgánicas (Monees *et al.*, 1997; Río-Segade y Bendicho, 1999).

En el caso de la biota, los metales pesados se introducen a los organismos acuáticos por las branquias, por absorción directa a través de la piel o por la ingestión de alimentos de manera directa o por filtración (Simkiss y Taylor, 1989). Algunos organismos han desarrollado mecanismos fisiológicos específicos de tolerancia a ciertos niveles de metales pesados sin experimentar efectos letales, dependiendo de la concentración y del tiempo de exposición (Cherian, 1989; Chou *et al.*, 2002). La toxicidad de estos también está en función de factores como la bioconcentración, la especie química del elemento, la susceptibilidad de cada organismo y/o tejido, hábitos alimenticios, la talla y la edad (Phillps y Rainbow, 1994; Reinfelder *et al.*, 1998).

2.2. Los sedimentos como reservorio de metales

Dado que los sedimentos son considerados el depósito final de los metales (Tessier *et al.*, 1979), su cuantificación en estos reservorios podría reflejar el impacto que han tenido las actividades humanas sobre los sistemas costeros. Una parte de los metales en los sedimentos se encuentra en formas reactivas, por lo que están disponibles para la columna de agua y la biota del medio; mientras que otra parte puede ser movilizada desde el sedimento, dependiendo de las condiciones fisicoquímicas del medio acuático, pudiendo ocurrir su biotransformación (Luoma, 1983; Luoma, 1989; Loring y Rantala, 1992; Cappuyns *et al.*, 2002; Prego y Cobelo-García, 2003).

2.2.1. Fraccionamiento geoquímico de los metales pesados

Los metales no están permanentemente fijados a los compartimentos de los sedimentos y pueden ser movilizados por cambios en las condiciones ambientales (por ejemplo el pH, el potencial redox, distribución del tamaño de partícula, la salinidad y la concentración de materia orgánica) (Tessier *et al.*, 1979; Mahan *et al.*, 1986; Luoma, 1989). Los sedimentos como reservorios y como fuente de metales biodisponibles juegan un rol importante en los ciclos biogeoquímicos de éstos, por lo que su estudio nos podría ayudar a entender su potencial tóxico.

Aunque la concentración total de metales dá un indicio del grado de contaminación, se requiere de mayor información ya que su movilidad y toxicidad depende, entre otros factores, de la forma fisicoquímica en la que están presentes (Tessier *et al.*, 1979; Luoma, 1989). Es por ello que se han propuesto métodos de extracción secuencial que a través del uso de diferentes soluciones químicas extraen los metales asociados a los diferentes compartimentos en los sedimentos, que se definen como fases geoquímicas. Entre los más ampliamente utilizados para evaluar la movilidad, biodisponibilidad y toxicidad de los metales se encuentran los métodos de Tessier *et al.* (1979), Kersten y Förstner (1986), Huerta-Díaz y Morse (1990), Loring y Rantala (1992) y del Buró de Referencias de la Comunidad Europea (BCR por sus siglas en inglés) reportado por Quevauiller *et al.* (1993).

Todos los esquemas de extracción secuencial tienen limitaciones (Kersten y Förstner, 1986; Mahan *et al.*, 1987; Clark *et al.*, 2000), entre las que destacan:

- 1. Las reacciones no son suficientemente selectivas ni completamente efectivas.
- 2. La eficiencia de la extracción es dependiente del tiempo del experimento.
- La relación del peso del sedimento al volumen de solución durante la extracción varía ligeramente, por lo que también hay cambios ligeros de pH que afectan la capacidad de extracción.

- La mineralogía y la granulometría del sedimento afecta la capacidad de extracción, siendo esto importante en sedimentos con amplia variación de estos parámetros.
- 5. Las fases lábiles pueden ser transformadas durante la obtención de la muestra (por ejemplo la oxidación de los sulfuros) o bien los metales pueden ser redistribuidos a otras fases durante la extracción.

Considerando los principales mecanismos de acumulación de metales en los sedimentos, los métodos constan de varías fracciones geoquímicas, que tienen diferente disponibilidad biológica y comportamiento químico (Tessier *et al.*, 1979; Luoma, 1989). El método de extracción secuencial reportado por Tessier *et al.* (1979) describe las siguientes 5 fracciones:

- La fracción de metal intercambiable y adsorbible (FI) contiene a los metales más reactivos; ya que son sus formas iónicas libres adsorbidas en las partículas del sedimento y se considera la más biodisponible. Cambios en la fuerza iónica y de los procesos de intercambio iónico del medio resultan en la adsorción/desorción de los metales en esta fase, por lo que su extracción se realiza incrementando la fuerza iónica con una solución de MgCl₂ 1 M a pH 7.0.
- La fracción de metal ligada a carbonatos (FII) contiene a los elementos asociados a los diferentes tipos de carbonatos, los cuales son liberados por ligeras disminuciones del pH del medio, siendo extraído con una solución de acetato de sodio 1 M pH 5.
- 3. La fracción de metal ligada a óxidos e hidróxidos de fierro y manganeso (FIII) contiene a los metales reducibles en estos minerales, siendo inestables en condiciones reductoras, por lo que son extraídos con una solución de hidroxilamina-HCI 0.04 M en ácido acético al 25 % v/v.
- 4. La fracción de metal ligada a la materia orgánica y sulfuros (FIV) contiene los metales que se enlazan a los diferentes componentes de la materia orgánica y a los sulfuros que se generan en condiciones reductoras. La degradación de la materia orgánica en condiciones oxidantes produce la disolución de los metales contenidos en ella y en los sulfuros, por lo que se extraen usando

una solución de peróxido de hidrógeno al 30 %, seguido de una solución de acetato de amonio 3.2 M, para evitar la reabsorción de los metales liberados; ambas soluciones son acidificadas con ácido nítrico al 20%.

5. La fracción residual (FV) contiene a los metales que están contenidos dentro de la red cristalina de los minerales, principalmente silicoaluminatos, por lo que es no biodisponible. Es la fracción litógenica, por lo que son menos reactivos y su extracción requiere del uso combinado de ácidos concentrados como HNO₃/HF/HCI/HBO₃ a altas temperaturas.

En ambientes reducidos, el H₂S y polisulfuros producidos por la reducción bacteriana de SO₄⁻² atrapan rápidamente a metales pesados presentes, haciéndolos menos disponibles para otras reacciones, coprecipitando con sulfuros de Fe. De acuerdo a Leckie y James (1976) son 3 mecanismos los que controlan la concentración de metales pesados en presencia de sulfuros de Fe: *a*) la precipitación de sulfuros de metal puro; *b*) la formación de soluciones sólidas de sulfuros de Fe y sulfuros de otros metales; y *c*) la adsorción de metales en sulfuros de Fe. La técnica descrita por Huerta-Díaz y Morse (1990) fue propuesta considerando que los minerales de sulfuro (de manera general llamados piritas) son fuente secundaria importante de metales pesados cuando los sedimentos de ambientes reducidos son oxidados. El método extrae las 3 fracciones siguientes:

- Fracción reactiva (FI) que contiene a los metales libres, asociados a carbonatos y asociados a óxidos e hidróxidos de Fe y Mn. Es la fracción más reactiva en las condiciones de diagénesis temprana, por lo que se considera la fracción más biodisponible.
- Fracción ligada a silicatos (FII) que contiene a los metales asociados a minerales de hidroxialumunosilicatos y de arcillas.

3. Fracción ligada a piritas (FIII) que contiene a los metales ligados a las piritas.

Aunque la asociación de los metales pesados con las diferentes fases de minerales varía de acuerdo al ambiente sedimentario (Tessier *et al.*, 1979; Huerta-Díaz y Morse, 1990), hay evidencias de que su comportamiento químico está fuertemente influenciado por su interacción con minerales autígenicos de

sulfuros de Fe, por lo que muchos metales se asocian a estos minerales como ha sido encontrado en los casos de Cd (Oakley *et al.*, 1980), Mn (Pedersen *et al.*, 1986), Co (Jacobs y Emerson, 1982), Cu (Pedersen, 1985), Ni (Jacobs y Emerson, 1982), Mo (Pedersen, 1985) y Zn (Moore *et al.*, 1988). Huerta-Díaz y Morse (1990) plantearon que el grado de piritización del metal (GPM) es indicativo de la cantidad de metal que está siendo incorporada desde la fase reactiva a la fracción de piritas y está influenciada por la presencia de otros minerales (por ejemplo los carbonatos, los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, y las arcillas).

En los sistemas donde ocurre la sulfato-reducción bacteriana, los sulfuros pueden representar el mayor reservorio de metales especialmente en sitios con bosques de manglares, en las marismas salinas y en los lechos de macroalgas (Jørgensen, 1982; Lion *et al.*, 1982; Clarck *et al.*, 2000). Estos sulfuros biogénicos pueden existir en dos formas generales: a) como sulfuros amorfos pobremente cristalizados que son muy reactivos cuando son tratados con soluciones de HCI fuertes, y b) como sulfuros residuales y piritas cristalinas que no reaccionan con tratamientos en soluciones de HCI fuertes sino se adicionan otros agentes reductores (por ejemplo CrCl₂) (Huerta-Díaz y Morse, 1990; Clarck *et al.*, 2000).

2.2.2. Normalización de metales pesados en los sedimentos

A diferencia de otras sustancias contaminantes, los metales pesados ocurren de manera natural en la corteza terrestre, formando parte de suelos y sedimentos en una gran variedad de los minerales. Se deben diferenciar los niveles basales de concentración de los diferentes elementos y el aporte antropogénico puede ser medido como una anomalía, un contenido en exceso, a través de la normalización de tales concentraciones (Luoma, 1990). Existen diferentes métodos de normalización, que correlacionan los niveles de metales pesados con el tamaño de partícula (Loring, 1991; Çelo *et al.*, 1999; Birch y Snowdon, 2004), el porcentaje de elementos conservativos (Al, Fe, Li, Sc, Cs y Rb) (Buat-Menard y Chesselet, 1979; Martín y Meybect, 1979; Sinex y Wright,

1988; Loring, 1990; Loring, 1991) y el contenido total de materia orgánica (Seidemann, 1991; Daskalakis y O'Connor, 1995; Shine *et al.*, 1995).

Las características texturales de los sedimentos son importantes para conocer la distribución de metales pesados. La mayor parte de los metales pesados (>95 % de la concentración total) se asocian al material más fino de los sedimentos (< 62.5 µm), ya que tienen una mayor superficie de reacción, por lo que existe una correlación positiva entre las concentraciones de éstos y dicho material (Horowitz y Elrick, 1987; Loring, 1991; Balls *et al.*, 1997; Fang y Hong, 1999). Al analizar por separado la fracción gruesa y la fina se eliminan errores debidos al tamaño de partícula, y posteriormente se grafica el tamaño de partícula contra la concentración del metal identificando a los anómalos por encima de la recta de regresión (Birch y Snowdon, 2004). Estos análisis de regresión requieren de encontrar la transformación adecuada de los datos, para tener el mejor ajuste.

El empleo de elementos conservativos como normalizadotes se fundamenta en que éstos tienen un flujo uniforme desde la corteza fuente hacia los sedimentos y que raramente son introducidos antropogénicamente, por lo que cambios en la proporción de sus concentraciones con respecto a los otros metales pueden indicar un enriquecimiento de los mismos (Buat-Menard y Chesselet, 1979; Martín y Meybeck, 1979; Sinex y Wright, 1988; Grant y Middleton, 1990; Loring, 1991). Por ejemplo, el Li tiene una aplicación universal y es igual o mejor elemento normalizador que el Al en sedimentos ricos en silicatos, derivados de la erosión glaciar de rocas cristalinas y derivados de rocas no cristalinas (Loring, 1991). En sedimentos donde el Fe es un componente mineralógico importante, se puede utilizar como elemento normalizador, ya que su concentración puede llegar a ser alta de manera natural en algunas zonas (Çelo et al., 1999). El factor de enriquecimiento (FE) es una manera de estimar el contenido en exceso, usando como referencia la abundancia promedio de los elementos en la corteza terrestre, de acuerdo a la siguiente fórmula (Sinex y Wright, 1988; Grant y Middleton, 1990):

donde M se refiere al metal en estudio, EC al elemento conservativo (por ej. Al, Li, o Fe), el subíndice muestra a las concentraciones en el sedimento en estudio y el subíndice corteza a las concentraciones promedio de los niveles naturales de rocas expuestas (Martín y Meybeck, 1979). Valores de FE>1 indican un enriquecimiento del metal en el sedimento, mientras que FE≤1 indican concentraciones naturales o no enriquecimiento con el metal.

Otro índice que es utilizado para evaluar el contenido en exceso de metales pesados es el índice de geoacumulación (IG) definido por Müller (1979) como:

$$IG = Log_2 (M_{muestra}/1.5M_{corteza})$$

donde el subíndice muestra se refiere a las concentraciones en el sedimento en estudio y el subíndice corteza a las concentraciones promedio en la corteza terrestre. Las escalas de contaminación del IG son: 0-1 no contaminado, 1-2 de poco a medianamente contaminado, 2-3 moderadamente contaminado, 3-4 de moderadamente a fuertemente contaminado, 4-5 fuertemente contaminado, 5-6 de fuertemente a muy fuertemente contaminado y >6 muy fuertemente contaminado.

El Al, como elemento conservativo, también puede ser utilizado en las técnicas de regresión lineal para detectar concentraciones anómalas de metales pesados. Debido a que los metales pesados se asocian predominantemente a los minerales arcillosos, sus concentraciones se correlacionan significativamente con las concentraciones de los elementos conservativos, por lo que al graficar el % de Al con respecto a la concentración (en μ g/g) del metal de interés se obtienen rectas con sus respectivos intervalos de confianza en el error. Los valores anómalos son aquellos que están por encima de las rectas del error y son indicativos de aportes antropogénicos de metales pesados (Loring 1991; Donoghue 1998; Çelo *et al.*, 1999). También se pueden detectar niveles anómalos de metales pesados utilizando las distribuciones log-normal de las

concentraciones de metales, donde se grafica el log de la concentración del metal con la concentración del elemento conservativo. Una relación lineal nos indica concentraciones normales mientras que las relaciones exponenciales indican concentraciones por encima de éstas (Çelo *et al.*, 1999).

El contenido total de carbono orgánico también puede utilizarse como normalizador de las concentraciones de metales pesados en sedimentos marinos, basados en el hecho de que en su matriz hay partículas que acomplejan a estos elementos (Daskalakis y O'Connor, 1995; Shine *et al.*, 1995). Esto hace que exista una alta correlación entre el contenido de materia orgánica y el de metales pesados, como se demostró en la Bahía Jamaica, en Nueva York (Seidemann, 1991).

2.3. Incorporación de los metales pesados a los organismos acuáticos

Los organismos acuáticos tienen 3 posibles vías de incorporación y 6 posibles vías de eliminación de metales pesados, basados en una conceptualización simple donde la cantidad retenida es función de un balance entre la ingesta, la eliminación y el crecimiento del organismo (Mackay y Fraser, 2000). Esto se muestra en el siguiente esquema:



Figura 1. Vías de incorporación y eliminación de metales pesados que ocurren en los organismos acuáticos (Modificada de Mackay y Fraser, 2000).

Estas vías de incorporación y eliminación implican diferentes mecanismos fisiológicos para que los metales sean incorporados a los organismos y después distribuidos a sus diferentes tejidos. Estos mecanismos permiten la absorción y transporte de una gran variedad de moléculas y iónes desde el exterior al interior de las células, la mayoría esenciales para el funcionamiento de la misma. Estos procesos ocurren en los diferentes tejidos de los organismos, aunque la absorción ocurre principalmente por las branquias y el tracto gastrointestinal, y en menor grado a través de la piel (Watanabe *et al.*, 1997).

A nivel celular Simkiss y Taylor (1989) identificaron seis formas de incorporación por transporte de los metales pesados en los organismos acuáticos (Figura 2): (a) por permeabilidad lipídica; (b) por permeabilidad mediante la formación de complejos; (c) mediante portadores; (d) a través de canales iónicos; (e) mediante el bombeo iónico; y (f) por endocitosis. Los mecanismos que explican las seis formas de incorporación se describen a continuación.

2.3.1. Transporte no mediado o difusión simple

En este mecanismo no participa molécula alguna como mediadora y la fuerza principal que permite permear la membrana celular es la difusión, como respuesta a un gradiente de concentración o electroquímico, que procede a favor del gradiente y no utiliza energía (Sernka y Jacobson, 1982; Lenhinger, 1987; Darnell *et al.*, 1988).

El tamaño y la carga de los conductos acuosos influyen en alguna medida en la velocidad con la cual se realizan los procesos de difusión. Así un conducto con carga neta negativa, será más permeable a los catiónes por la atracción de cargas (Sernka y Jacobson, 1982). Sin embargo, la velocidad dependerá principalmente de la concentración del soluto (Lenhinger, 1987). El paso que limita la difusión simple a través de la membrana es el movimiento de la sustancia desde la solución acuosa hasta el interior hidrofóbico de la bicapa fosfolipídica y la tasa de difusión de la molécula será proporcional a su hidrofobicidad (Darnell *et al.*, 1988).



Figura 2. Formas de incorporación de los metales pesados en los organismos acuáticos (Tomado de Simkiss y Taylor, 1989).

Otra ruta importante para el transporte de nutrientes por difusión simple, son los espacios entre las células epiteliales del tracto gastrointestinal. Por esa vía pasan pequeños electrolitos y agua, ya que los grandes solutos penetran por allí con gran dificultad debido a su tamaño. No obstante, todos los nutrientes pueden por ello difundirse aunque algunos en cantidades poco apreciables (Sernka y Jacobson, 1982). Un ejemplo de transporte por difusión son los electrolitos; que por lo general no son liposolubles, así que atraviesan por los conductos acuosos (Sernka y Jacobson, 1982).

2.3.2. Transporte mediado

Es un mecanismo de absorción y de transporte mediado por receptores y presenta las mismas características que existen entre el substrato y la enzima (Lenhinger, 1987; Darnell *et al.*, 1988; Charlotte, 1991):

- Saturación a altas concentraciones de sustrato o cinética de saturación.
- Competitividad entre sustratos estructuralmente semejantes y/o que tienen una misma ruta de absorción.
- Es afectada por inhibidores metabólicos.
- Especificidad a esteroisómeros del sustrato.
- Eficiencia en la tasa de transporte.
- Decrece a una baja temperatura.

Este sistema permite que algunas moléculas sean transportadas en contra de fuerzas eléctricas y químicas, y ocurre por una interacción entre la sustancia penetrante y el mosaico proteico de la membrana. Las membranas biológicas contienen moléculas protéicas capaces de unir substratos específicos de manera reversible y de transportarlos a través de las membranas (Lenhinger, 1987).

La velocidad máxima de transporte puede estar determinada por la velocidad de unión del sustrato al transportador en un lado de la membrana o al transporte a través de la misma o de su liberación al otro lado de la membrana, análogamente como sucede con el complejo enzima-substrato, en el cual la velocidad de reacción depende de la velocidad de formación (o escisión) de dicho complejo (Lenhinger, 1987).

La inhibición específica del transporte mediado puede ser por substancias estructuralmente relacionadas con el sustrato y que compiten con él, por el sitio específico de unión, o puede ser por inhibición no competitiva realizada por reactivos capaces de bloquear o alterar ciertos grupos funcionales específicos de las proteínas (Lenhinger, 1987).

Este mecanismo puede ser pasivo o activo dependiendo de si se hace o no un gasto de energía. En el transporte pasivo o de difusión facilitada el flujo de las sustancias es bidireccional, de acuerdo a la concentración relativa del substrato en cada uno de los compartimentos implicados, no se desarrolla en contra de un gradiente y además presenta fenómenos de saturación y de inhibición competitiva (Darnell *et al*, 1988). El transporte activo es el movimiento unidireccional de un metabolito o un ion inorgánico, a través de una membrana en contra de un gradiente de concentración y con inversión de energía (uso de ATP) (Lenhinger, 1987; Darnell *et al*, 1988).

El modelo de ligando biótico propone que las branquias poseen en sus membranas ligandos cargados negativamente que capturan a los metales y metaloides, y cuando se presentan varios elementos ocurre una competencia por estos sitios (Paquin *et al.*, 2002). Se ha demostrado que la Na⁺, K⁺-ATPasa localizada en la membrana basolateral del epitelio de las branquias de varios tipos de peces y crustáceos, liga grandes cantidades de Ag⁺, Cu⁺, Cd⁺⁺, Hg⁺⁺, Pb⁺⁺ y Zn⁺⁺, causando el cese del bombeo de Na⁺ y Cl⁻, produciendo la pérdida neta de iónes y finalmente un colapso cardiovascular (Hogstrand y Wood, 1998; Paquin *et al.*, 2002; Bianchini y Wood, 2003).

Sin embargo, se ha encontrado que algunos peces como el lenguado inglés absorben grandes cantidades de agua por el intestino, para recuperar pérdidas por osmosis que ocurren en las branquias. La respuesta a la toxicidad de metales pesados en estos peces es por la regulación de iones que ocurre tanto en las branquias como en el intestino (Grosell y Wood, 2001). Bianchini *et al.* (2005) demostraron que en organismos invertebrados marinos ocurre un desbalance de iones mono y divalentes en células de varios tejidos, por una toxicidad aguda con Ag⁺, por lo que los metales pesados pueden tener varios sitios de acción.

2.3.3. Endocitosis

La endocitosis es un proceso mediante el cual una pequeña región de la membrana plasmática se pliega hacia adentro o se invagina hasta formar una nueva vesícula intracelular de aproximadamente 0.1 µm de diámetro. Existen dos tipos de procesos endocíticos: la pinocitosis y la endocitosis mediada por un receptor. La pinocitosis es la incorporación inespecífica de pequeñas gotas de
fluido extracelular por tales vesículas, donde cualquier material disuelto en el fluido se interniza en proporción a su concentración en el fluido. La endocitosis es mediada por un receptor; hay un receptor específico en la superficie de la membrana que "reconoce" una macromolécula o partícula extracelular y se une a ella. Luego, la región de la membrana plasmática que contiene el complejo receptor-ligando experimenta endocitosis. La misma vesícula endocítica puede ser empleada para endocitosis mediada por un receptor y para pinocitosis. Para que penetre una molécula en la vesícula por uno u otro proceso depende de que sea unida o no a un receptor específico en la superficie celular (Darnell *et al.*, 1988).

2.4. Mecanismos de regulación de metales en organismos acuáticos

Los organismos acuáticos han desarrollado mecanismos de tolerancia a los metales pesados que les permiten soportar concentraciones de éstos sin causarles efectos letales, dependiendo del tiempo y la magnitud de la exposición, y de si son o no esenciales para el metabolismo (Cherian, 1989; Depledge y Rainbow, 1990; Chou *et al.*, 2002). Esta tolerancia es conferida por mecanismos fisiológicos específicos que permiten su regulación y por ende el funcionamiento normal del organismo aunque las concentraciones de los compuestos potencialmente tóxicos sean altas (Cherian, 1989; Vallee, 1991). El primer mecanismo de desintoxicación es la regulación de los metales esenciales e involucra la capacidad para excretarlos a velocidades relativamente altas, llegando a enmascarar las tasas de incorporación (Phillips, 1995). El segundo mecanismo involucra el secuestramiento de los metales en los tejidos de los organismos en formas relativamente no tóxicas, a través del enlace con diferentes proteínas y gránulos intracelulares (Depledge y Rainbow, 1990).

Se ha demostrado que en los órganos de algunos crustáceos, las células del epitelio especializadas en el transporte de calcio, tienen la capacidad de regular la entrada de cationes (Flik *et al.*, 1994; Flik y Haond, 2000). A través de este mecanismo y de mecanismos de absorción (relacionados con la quitina y

proteínas similares), se pueden almacenar cantidades de metales fisiológicamente significativas en las estructuras óseas de los organismos marinos (Keteles y Fleeger, 2001). Esto varía entre las especies y también depende del tipo de metal, pero la fracción asociada con el exoesqueleto puede representar entre el 19 y el 97% de la porción total presente en el organismo (Depledge et al., 1993; Reinfelder y Fisher, 1994; Keteles y Fleeger, 2001; Capo *et al.*, 2005). Sin embargo, estas cantidades pueden ser eliminadas cuando en los organismos ocurre la ecdisis (Keteles y Fleeger, 2001; Capo *et al.*, 2005).

Otro mecanismo involucra proteínas especializadas. Las proteínas mas estudiadas y mejor caracterizadas son las metalotioneínas (MT), nombre genérico de metaloproteínas de bajo peso molecular (6000-7000 Da), distribuidas en varios tejidos de los organismos, con alto contenido de metales, muy estables al calor y poseen hasta el 10 % en peso de grupos tiól (-SH) (Cherian, 1989; Kägi, 1991). Se conoce que tienen diferentes funciones en los organismos, como en la protección contra especies reactivas de oxígeno, en la protección contra daños cerebrales, en la adaptación a varios tipos de estrés y en la regulación del crecimiento de neuronas (Moffatt y Denizeau, 1997; Vaŝák, 2000). Sin embargo, una de las funciones principales de las MT es su participación en la homeostasis de los metales esenciales y en el secuestramiento de metales sin función biológica conocida (Vaŝák, 2005). Estas proteínas tienen la capacidad de ligar de 7-10 átomos de metal por cada mol de MT a través de sus grupos -SH. Experimentos in vivo han demostrado que cuando diferentes organismos acuáticos se exponen a grandes cantidades de metales, se dispara la síntesis de MT. Es así como se les atribuyen roles de desintoxicación y de regulación de los niveles de metales (Cherian, 1989; Kägi, 1991; Vallee, 1991).

Se han aislado y caracterizado otras proteínas de bajo peso molecular en diferentes organismos marinos que no son metalotioneínas, ya que presentan pesos moleculares y una composición de aminoácidos diferentes (> 8 kDa, bajo contenido de cisteína y presencia de aminoácidos aromáticos), pero que tienen una gran capacidad para enlazar metales, principalmente cadmio, cobre y zinc (White y Rainbow, 1986; Frazier *et al.*, 1985).

Se ha demostrado que algunas metalotioneínas son muy susceptibles a la oxidación y que cuando éstas se producen en cantidades suficientes, se polimerizan y se acumulan en los lisosomas de vertebrados e invertebrados acuáticos (George, 1983; Bremner, 1987). Asimismo, se ha propuesto que los metales son intercambiados por procesos de peroxidación, quedando atrapados en una matriz de lisosomas terciarios (gránulos de lipofucsina), una lipoproteína insoluble pigmentada (George, 1983).

La inmovilización de los metales en diversas formas (secuestramiento en formas no tóxicas) representa el mayor mecanismo de desintoxicación no específico de los animales acuáticos cuando son expuestos a grandes cantidades de estos elementos y ocurre en los diferentes órganos de tales organismos (Depledge y Rainbow, 1990; George, 1990). Estudios de microscopia han demostrado que los metales pueden ser eliminados por mecanismos de exocitosis (George *et al.*, 1980), por lo que la medición de metales en los lisosomas permite hacer una estimación sobre la exposición del organismo a estos contaminantes (George, 1990).

También se ha comprobado que los gránulos intracelulares de fosfatos de calcio y magnesio principalmente, de 0.5-2 µm de diámetro, acumulan diversos metales en los organismos vertebrados e invertebrados. Los mecanismos cinéticos de captura y excreción de metales por estos gránulos son muy complejos, pero se ha demostrado que los metales son secuestrados a nivel del sistema circulatorio, para ser depositados en los diferentes órganos o excretados por diferentes vías (Simkiss y Mason, 1983; Frías-Espericueta *et al.*, 1999).

2.5. Biomonitoreo de metales pesados en los sistemas marinos

Los metales pesados se encuentran ampliamente distribuidos en los sistemas marinos y se encuentran en tres compartimientos ambientales principales: el agua, la biota y los sedimentos. En la biota, los metales se acumulan en los diferentes tejidos de los organismos, dependiendo de factores físicos, químicos y biológicos (Simkiss y Mason, 1983; Phillips, 1995). La cuantificación de estos compuestos directamente en la biota, puede indicar la fracción de metal directamente disponible que pueden causar efectos sobre los organismos al ingresar o involucrarse en los diferentes procesos metabólicos (Rainbow, 2002).

En general, los biomonitoreos pretenden la medición cuantitativa de cambios en los sistemas biológicos debidos a la exposición y/o dosificación con sustancias xenobióticas (Wolterbeek, 2002; Lam y Gray, 2003). Estos cambios están referidos al organismo, su población y sus relaciones con los otros niveles de las cadenas tróficas. En el organismo ocurren a nivel celular, bioquímico, molecular y/o fisiológico, y son cuantificados en células, fluidos biológicos, tejidos y/u órganos (MacFarlane, 2002; Lam y Gray, 2003).

Los organismos biomonitores se seleccionan considerando las características de los mismos, que permitan hacer inferencias correctas y realistas sobre la calidad ambiental de los ecosistemas, ya que una inadecuada selección puede provocar hacer inferencias incorrectas (Páez-Osuna, 1996; Chou *et al.*, 2002). Es así como se han recomendado algunos criterios para la selección de un organismo biomonitor (Phillips y Rainbow, 1994; Páez-Osuna, 1996; Chapman, 2002):

- 1. Que acumule el contaminante sin morir por los niveles encontrados en el ambiente.
- 2. Que acumule el contaminante por todas las vías posibles de ingestión.
- Que tenga una movilidad restringida, de manera que represente a la zona de estudio.
- 4. Que sea abundante en la zona de estudio.
- 5. Que sea suficientemente longevo para permitir el muestreo de una o más clases de edad en caso de ser necesario.
- Que tenga una talla razonable de manera que proporcione el tejido suficiente para realizar los análisis.

 Que sea fácil de muestrear y suficientemente resistente para sobrevivir en el laboratorio, además de permitir la defecación antes de los análisis (si se requiere) y los estudios en el laboratorio.

Considerando las características arriba señaladas, no existe un organismo ideal para los estudios de biomonitoreo de metales pesados, por lo que la selección del organismo se hace generalmente en función de la naturaleza del estudio y de cómo estas características se adecuan al mismo, para lograr tener un organismo biomonitor adecuado (Wolterbeek, 2002).

Los organismos más ampliamente utilizados como biomonitores en los ecosistemas acuáticos son los moluscos y las algas debido a sus características biológicas y hábitos alimenticios (Rainbow, 1993; Phillps y Rainbow, 1994). En particular, los moluscos bivalvos y gasterópodos poseen varias características que los hacen atractivos para estudios de contaminación con metales pesados: habitan en áreas costeras y estuarios que son más susceptibles a la contaminación, son sedentarios, son lo suficientemente longevos para estudios estacionales y de varios años, están ampliamente distribuidos en los ecosistemas marinos, son fáciles de muestrear y poseen mecanismos limitados de eliminación de muchos contaminantes (Szefer *et al.*, 1998). Algunas especies de moluscos indican los niveles de contaminación con metales pesados en los ecosistemas, mostrando cambios en las concentraciones en proporción a las que están presentes en el medio ambiente, por lo que puede ser una medición indirecta de los posibles efectos sobre la salud (Bervoets y Blust, 2003).

Las especies del género *Mytilus* son las especies de moluscos más ampliamente utilizadas en estudios de monitoreo por contaminación con metales pesados en ecosistemas marinos (Goldberg *et al.*, 1978; Cantillo, 1998; Fung *et al.*, 2004). Una de las características principales es la secreción del *byssus*, el cual les permite adherirse al sustrato marino y que está compuesta por colágeno. El *byssus* es indicador del grado de contaminación con metales debido a que el organismo elimina algunos metales a través de éste, lo que le permite acumular un intervalo amplio de estos elementos (Szefer *et al.*, 1998). Los organismos biomonitores en los estudios de impacto ambiental pueden utilizarse para lo siguiente (Cantillo, 1998; Szefer *et al.*, 1998; Palma *et al.*, 2000; Chapman, 2002; Rainbow, 2002; Bervoets y Blust, 2003; Lam y Gray, 2003):

- Medir el grado de contaminación con las diferentes sustancias de una manera realista.
- Estimar los posibles efectos que la presencia de los contaminantes pueden ocasionar en los diferentes estratos de la cadena alimenticia.
- Permiten conocer los mecanismos por los cuales los sistemas biológicos regulan la presencia de los agentes contaminantes.
- 4. Permiten el establecimiento de normas y regulaciones para el uso de agentes contaminantes en las actividades productivas, de tal manera que sea sustentable y con efectos mínimos a los ecosistemas marinos.
- 5. Implementar nuevas legislaciones o corregir las existentes, tanto nacionales como internacionales para evaluar la calidad de los ecosistemas marinos.
- Alertar sobre posibles efectos letales y subletales en diferentes organismos, a corto y mediano plazo, para prevenir el deterioro de los ecosistemas marinos.
- Amplíar y actualizar el conocimiento de la calidad de los ecosistemas marinos.

Existen, sin embargo, algunas desventajas en el uso de organismos biomonitores, como son las siguientes (Cantillo, 1998; Rainbow, 1998; Chapman, 2002; Solomon y Sybley, 2002; Wolterbeek, 2002; Lam y Gray, 2003):

- Existen diferencias en la acumulación y regulación de los contaminantes por parte de los organismos, lo que limita el uso de un solo organismo biomonitor.
- Los cambios en el organismo (fisiológicos, morfológicos y ecológicos) pueden ser multifactoriales, lo que limita la interpretación de los resultados obtenidos.
- 3. Los efectos de los contaminantes sobre los organismos son diferentes, dependiendo de factores como el sexo, la edad, la talla, el ciclo reproductivo

y hábitos alimenticios, lo que dificulta la extrapolación de éstos a otras especies.

- 4. Las tasas de acumulación y eliminación de los contaminantes en los tejidos de los organismos varían en diferente grado, por lo que es necesario analizar más de un tejido, para que representen los efectos de bioacumulación.
- Al no existir el organismo biomonitor ideal, es necesario analizar varios organismos de diferentes estratos de la cadena alimenticia, que permitan hacer inferencias más realistas.
- Los estudios pueden requerir de largos períodos, para hacer evaluaciones estacionales en los niveles de concentración de los compuestos contaminantes, lo que eleva aún más el número de muestras.

Es así, como se han desarrollado programas en diferentes regiones del mundo con el objetivo de determinar las concentraciones de contaminantes, utilizando diferentes organismos, principalmente especies de mejillón y ostión, que midan el impacto que han tenido las actividades antropogénicas sobre áreas costeras específicas (Lauenstein *et al.*, 1990; Cantillo, 1998; Szefer *et al.*, 1998; Chase *et al.*, 2001; Larens y Orians, 2001; Green y Knutzen, 2003; Monirith *et al.*, 2003; Fung *et al.*, 2004).

A mediados de los años 70's surgió, en los Estados Unidos, el Programa *Mussel Watch* (mejillón centinela) como respuesta a la necesidad de un mayor conocimiento público y científico de la calidad de los ecosistemas marinos, a través del monitoreo de las concentraciones de los diferentes contaminantes químicos en sedimentos marinos y en los tejidos blandos de mejillones y ostiones, colectados en diferentes sitios de estuarios y sistemas costeros (Goldberg *et al.*, 1978).

La aplicación del programa se extendió a otros países y posteriormente se creó el Sistema de Observación Oceánica Global (GOOS por sus siglas en inglés) bajo el auspicio de la Organización de las Naciones Unidas (ONU) (Anderson, 1997). Los resultados han permitido conocer la distribución espacial de la contaminación costera y obtener tendencias temporales y estacionales, discerniendo entre los impactos antropogénicos de los impactos naturales (O'connor, 2004). Como resultados específicos de este programa se pueden mencionar los siguientes (Cantillo, 1998; O'connor, 2004):

- La reducción o discontinuidad del uso del butil estaño y de algunos pesticidas organoclorados.
- El establecimiento de regulaciones, algunas a nivel internacional, que limitan el uso de las sustancias contaminantes.
- La asociación entre la incidencia de algunas enfermedades en el ostión y el fenómeno de El Niño, en el Golfo de México, particularmente en la época de lluvias.
- La identificación de gradientes latitudinales en la carga de contaminantes en el ostión y su correlación con los ciclos reproductivos y la talla de los organismos.
- La determinación de los niveles considerados como basales de algunos contaminantes, en los organismos biomonitores y en los componentes abióticos, de los ecosistemas marinos no impactados con actividades humanas.
- El establecimiento de los niveles máximos permitidos de los contaminantes en los diferentes componentes de los ecosistemas marinos.
- La creación de una base de datos donde se concentran los resultados de los monitoreos realizados en los 52 países participantes del programa.

Actualmente, los enfoques de los estudios de biomonitoreo se han desarrollado hacia la ecotoxicología más que a la química ambiental, de tal manera que estos estudios siendo multidisciplinarios han permitido detectar cambios en los organismos en sus habitats naturales, para conocer los impactos adversos en los ecosistemas producidos por la incidencia de uno o más contaminantes (Chapman, 2002; Wolterbeek, 2002; Lam y Gray, 2003). Estos estudios permiten entender y predecir los efectos de los contaminantes sobre las comunidades naturales bajo condiciones de exposiciones reales.

Sin embargo, no todos los organismos acumulan los metales pesados en niveles iguales, por lo que es muy importante muestrear diferentes estratos de las cadenas alimenticias para hacer inferencias sobre un grupo de especies y no de una en particular (Chapman, 2002). Así, algunos organismos acuáticos de un mismo habitat y/o ecosistema llegan a mostrar diferencias marcadas en los niveles de metales pesados (Phillips y Rainbow, 1994), aún en especies del mismo género (Rainbow, 1993; Rainbow, 1998). Concentraciones atípicamente elevadas en una especie pueden ser muy bajas en otra (Phillips y Rainbow, 1994; Rainbow, 2002). Por ejemplo, se han encontrado concentraciones de zinc bajas en ostión, altas en almejas y más elevadas en crustáceos decápodos, a pesar de que la región de estudio no fue considerada como de alto impacto antropogénico (Phillips y Rainbow, 1994).

Es por ello que en los últimos años, se ha hecho énfasis en la importancia de los factores que afectan la disponibilidad de los metales en función de las dietas, para conocer los patrones de acumulación a través de las cadenas tróficas (Wang y Fisher, 1998; Wang y Fisher, 1999). Por ejemplo, se han detectado diferencias en los niveles de metales entre depredadores que consumen organismos similares pero que unos provienen de áreas que han sido impactadas por contaminación con metales y otros de áreas de nulo impacto (Wang y Fisher, 1999; Blackmore, 2000). Además se deben considerar las especies químicas de los metales cuando se transfieren a través de la cadena trófica, ya que ésta afecta la biodisponibilidad para organismos depredadores, transferencia que no necesariamente está regulada por los niveles de metales. Nott y Nicolaidou (1990) reportaron que la biodisponibilidad de metales en moluscos gasterópodos depende del tipo de gránulos a los que éstos se asocian. También se ha demostrado que la forma fisicoquímica del cadmio en gusanos Limnodrilus hoffmeisteri afecta el patrón de acumulación en un decápodo depredador Palaemonetes pugio (Wallace et al., 1998).

En algunos países se han desarrollado programas institucionales de monitoreo, para estudiar los niveles de los contaminantes en diferentes componentes de los ecosistemas como agua, sedimentos, suelos, aire y biota (GESAMP, 1990; SETAC, 1994; JAMP, 1998; USEPA, 1998; CWQG, 1999; ECOFRAM, 1999; Palma *et al.*, 2000). Esto ha permitido, primero, conocer los niveles de dichos contaminantes; segundo, establecer normas que regulen los

niveles de los mismos; y por último, hacer nuevas recomendaciones sobre las regulaciones establecidas con base a monitoreos de seguimiento (Solomon y Sibley, 2002). En estos programas se debe hacer énfasis en las siguientes consideraciones:

- La sensibilidad en las técnicas de análisis que eviten al mínimo los errores de cuantificación. El error tipo I se refiere a tener muestras falsas positivas, que en el análisis estadístico se detectan como efectos cuando realmente éste no está presente. El error tipo II considera a las muestras falsas negativas, que estadísticamente no se detectan como efectos cuando en realidad si lo son (Lam y Gray, 2003).
- 2. Las limitaciones propias del organismo biomonitor, que puede no ser lo suficientemente efectivo para el estudio. Se ha comprobado que algunas respuestas en los organismos no están directamente asociadas con los efectos reales, ya que algunos solo sirven como indicadores de la exposición al contaminante sin evidenciar efectos, debido a que fueron reparados o compensados por respuestas del sistema biológico del organismo (Ching *et al.*, 2001).
- Los sitios de muestreo deben ser suficientes y si es posible contar con sitios control, para que el análisis estadístico permita hacer inferencias válidas. Para ello, es necesario hacer un diseño de muestreo y un análisis de experimentos completo, para realizar un análisis confiable utilizando las técnicas adecuadas (Lam y Gray, 2003).

Es importante señalar que dado el origen mismo de los metales pesados, al ser componentes de suelos, rocas y sedimentos marinos, éstos se encuentran de manera natural en los ecosistemas; por lo que existen niveles considerados como normales o basales en los organismos. Estos niveles basales provienen de sitios remotos y alejados de la influencia antropogénica o de otras fuentes atípicas de metales pesados. La determinación de estos niveles basales es importante para conocer el impacto de las actividades antropogénicas sobre los ecosistemas, y reconocer los sitios que pudieran representar una alta biodisponibilidad de los metales pesados (Rainbow, 2002). Se requiere conocer el impacto de los metales pesados considerando sus características químicas, los aspectos biológicos y los factores abióticos, en una forma multidisciplinaria. Con ello se podría obtener información precisa sobre la biodisponibilidad de estos contaminantes y hacer interpretaciones de relevancia en términos geográficos y de variaciones temporales (Rainbow, 2002). En este marco, las decisiones que se hagan sobre el manejo ambiental de los recursos costeros y acuáticos serán más fáciles y de alto valor permitiendo el desarrollo sustentable. Además, se podrían desarrollar durante o posteriormente a los estudios, programas de cooperación y colaboración con otros países a través de los cuales se logren consensos sobre tales decisiones.

2.6. Toxicidad de los metales pesados en los sistemas acuáticos

La manifestación de la toxicidad de los metales en los organismos acuáticos depende de factores como la especificidad y forma del metal, el nivel y el período de exposición, y de la dinámica y cinética que sigue el elemento en el organismo (Simkiss y Mason, 1983; Rainbow, 1993; Kakkar y Jaffery, 2005). Además, de los factores fisicoquímicos (el pH, la temperatura y la salinidad) (Tessier *et al.*, 1979; Mahan *et al.*, 1987) y biológicos (susceptibilidad de cada organismo y/o tejido, hábitos alimenticios, la talla y la edad) (Mance, 1987; Phillps y Rainbow, 1994; Write, 1995; Chang, 1996).

Los metales pesados acumulados en los organismos acuáticos pueden ser clasificados en dos categorías: el metal metabólicamente disponible y el metal que no está disponible para funciones metabólicas esenciales y/o de efecto adverso. Los efectos tóxicos se manifiestan entonces, cuando se rebasan la capacidad del organismo para atrapar en forma inerte a los metales pesados, mismos que pueden ser subletales pero eventualmente letales. Este proceso puede ocurrir en cualquier etapa del patrón de acumulación de los metales pesados (Rainbow, 2002).

Diversos efectos subletales y letales de los metales pesados han sido registrados en organismos acuáticos (Páez-Osuna, 1996; Wolterbeek, 2002;

Rainbow, 2002; Lam y Gray, 2003). Los efectos de estos elementos se asocian con perturbaciones de los sistemas enzimáticos en los compartimientos intracelulares. La Tabla 1 muestra, de manera general, algunos de los principales efectos subletales y letales de algunos metales pesados en los organismos acuáticos. Los efectos subletales se refieren a aquellos que se producen por la exposición prolongada del organismo a concentraciones relativamente bajas de metales pesados pero que no causan la muerte de manera inmediata, pero progresivamente puede ocasionar alteraciones en el funcionamiento normal del sistema biológico del organismo (Chang, 1996). Estas alteraciones se manifiestan cuando el proceso de intoxicación ha avanzado a grado tal que los mecanismos homoestáticos no pueden mantener las funciones celulares normales (Brouwer et al., 1990). En cambio, los efectos letales se producen por exposiciones del organismo a concentraciones de metales tales, que causan la muerte en periodos cortos de tiempo. O bien a concentraciones inferiores a estas pero por períodos de exposición relativamente largos (Frías-Espericueta et al., 2008).

2.7. Bioconcentración, bioacumulación y biomagnificación de metales

La distribución y acumulación de los diferentes contaminantes depende de las propiedades físicas y químicas de los mismos así como las condiciones fisicoquímicas del medio y de las características de la biota (Gray, 2002; Mackay y Fraser, 2002). Los metales pesados son contaminantes que tienen la propiedad de no ser degradados por los organismos y dada su amplia distribución, se acumulan tanto en reservorios abióticos como en la biota. Esto es importante tanto desde el punto de vista ambiental como ecológico debido a los efectos adversos de estos elementos así como a la manera en que se transfieren de los reservorios abióticos a la biota y entre los diferentes componentes de las tramas tróficas. En los sistemas marinos, los sedimentos son un reservorio muy importante de estos contaminantes, desde donde pueden ser o no movilizados por cambios en las condiciones fisicoquímicas del medio (Mahan *et al.*, 1987). El agua marina es un reservorio donde los niveles de

Elemento	Especie Tóxica	Efectos Adversos
Aluminio	Al ³⁺	Subletales: - Reducción de la capacidad de la calmodulina para regular el metabolismo del Ca.
		Letales: - Daños cerebrales. - Inhibición del sistema nervioso.
Arsénico	As ³⁺ As ⁵⁺	Subletales: - Problemas de respiración. - Decoloración de la epidermis. - Reducción en las tasas de reproducción.
		 Letales: - Neurotoxicidad, demostrada en estudios cor larvas y juveniles de peces. - Respuesta tóxica aguda a una concentra- ción de 5 mg/L en invertebrados marinos.
Cadmio	Cd ²⁺	 Subletales: - Reducción de las concentraciones de calcio en plasma, produciendo la osteomalacia. - Inhibición de la actividad enzimática, por cambio en la estructura terciaria. - Desacopla la fosforilación oxidativa, disminuyendo la energía celular requerida. - Reducción de la fecundidad y del desarrollo.
		 Letales: - Malformaciones en ojos y reducción de glucógeno en los tejidos de peces. - Disfunción nerviosa y/o respiratoria en organismos acuáticos.
Cobre	Cu ²⁺ Cu ¹⁺	 Subletales: - Disminución del ritmo cardiaco y de la movilidad y deformaciones de la concha de bivalvos. - Hiperplasia y necrosis en las células de las branquias. - Disminución de la actividad enzimática, disminuyendo la energía celular requerida. - Reducción en las tasas de reproducción.
1	7). 1/1	Letales: - Inhibición del metabolismo respiratorio. - Deterioro celular, a nivel citoplasmático. - Inhibición del sistema nervioso central.

Tabla 1a. Efectos adversos de AI, As, Cd y Cu en organismos acuáticos¹.

Mance (1987); Klaassen y Watkins (2001); Páez-Osuna y Frías-Espericueta (2001).

Elemento	Especie Tóxica	Efectos Adv	/ersos
Cromo	Cr ³⁺ Cr ⁶⁺	Subletales:	 Alteraciones celulares. Decoloración de tejidos. Alteraciones histopatológicas. Reducción en las tasas de reproducción.
		Letales:	 Inhibición respiratoria. Intervalo de manifestación aguda en organismos acuáticos: 5-100 μg/g.
Mercurio	Hg ²⁺ ,Hg ¹⁺	Subletales:	 Disminución de la actividad de osmoregu- lación. Daños en la estructura de la membrana celular. Reducción en las tasas de reproducción.
		Letales:	- Efectos neurotóxicos. - Disminución de la osmoregulación.
	MeHg	Subletales:	- Retardo del crecimiento y atrofias.
		Letales:	 Disminución de las tasas de respiración. Inhibición del sistema nervioso central.
Plomo	Pb ²⁺ Pb ⁴⁺	Subletales:	 Inhibición del sistema reproductivo. Inhibición de enzimas con contenido de grupos SH. Disminución de la respiración celular y de las funciones neurológicas
		Letales:	- Efectos histopatológicos. - Neurotoxicidad. - Deformaciones orgánicas.
Zinc	Zn ²⁺	Subletales:	 Aparición de manchas. Dificultades respiratorias leves. Inhibición del sistema reproductivo.
1		Letales:	 Inhibición del metabolismo respiratorio. Daño citológico en branquias. Disminución de los mecanismos de osmoregulación.

Tabla 1b. Efectos adversos de Cr, Hg, Pb y Zn en organismos acuáticos¹.

Mance (1987); Klaassen y Watkins (2001); Páez-Osuna y Frías-Espericueta (2001).

concentración de metales son menores, aunque pueden llegar a ser importantes dependiendo de las fuentes de contaminación, y donde la mayor parte del metal se encuentra particulado (Mackay y Fraser, 2002).

Wang (2002) propone que son varios procesos los que controlan la transferencia de metales pesados desde una presa a los niveles tróficos superiores de una trama, los cuales ocurren tanto en la presa como en el depredador (Tabla 2). En estos procesos está implícita la dinámica de las tramas tróficas en los sistemas marinos, ya que los niveles de metales en cada estrato de la trama y la cantidad de los mismo que es transferida en cada estrato superior de la misma, dependerá tanto de la longitud como de la complejidad en la relaciones de la trama misma (Chen *et al.*, 2000). Asímismo, la transferencia estará influenciada por factores fisicoquímicos del metal acumulado en los organismos de los diferentes estratos de la trama trófica (Wang, 2002).

Existen diferentes criterios para evaluar la acumulación de metales en los organismos acuáticos; sin embargo, la evaluación de estos criterios puede resultar ambigua cuando se relacionan concentraciones de metales en la totalidad de los organismos, debido a que las diferencias biológicas pueden ser cruciales para la transferencia de estos elementos. Los metales se acumulan más en ciertos tejidos, como el hígado y el riñón en función de la exposición al medio, por lo que los niveles que son acumulados en el músculo son mucho menores; sin embargo, el músculo constituye la mayor proporción de masa de los organismos por lo que se considera que la exposición es reflejada por los tejidos donde los metales se acumulan en mayor cantidad. Estas diferencias en la acumulación de metales por tejidos son más notorias en organismos de los niveles tróficos superiores debido a que poseen mayores tallas. En estos casos es necesario comparar las concentraciones en los mismos tejidos para que la evaluación de los criterios sea verdadera (Reinfelder *et al.*, 1998).

Presa	Depredador
Especies fisicoquímicas del metal Citoplasmáticas Pared celular	Secuestramiento del metal Granulos enriquecidos con metal Metalotioneínas Sulfatos
Características del alimento Cantidad Calidad Estequiometría de nutrientes Concentración del metal	Homeostasis Capacidad corporal Preexposición Adaptación/Tolerancia Desintoxicación Fisiología de alimentación/digestión Selectividad de la presa Partición/Digestión enzimática Velocidad de ingestión Tiempo de residencia intestinal Cubierta intestinal

Tabla 2. Procesos que controlan la transferencia de metales pesados desde la presa a niveles tróficos superiores¹.

¹Modificada de Wang (2002).

2.7.1. Bioconcentración

La bioconcentración es la cantidad de metal que está siendo concentrado por la biota a partir de su medio circundante, que puede ser el sedimento o el agua, en un estado de equilibrio (Szefer, 1998; McGeer *et al.*, 2002).

2.7.2. Bioacumulación

Un criterio que evalúa la cantidad de metal que está siendo absorbida y retenida por los organismos acuáticos desde el medio circundante y que considera todas las fuentes ambientales es la bioacumulación, que incluye a la cantidad total del metal que puede ser absorbida por todas las vías (absorción por la dieta, absorción dérmica y transporte por superficies respiratorias) (Szefer, 1998; Mackay y Fraser, 2002; McGeer *et al.*, 2002).

2.7.3. Bioamagnificación

La biomagnificación es un caso particular de bioacumulación y se define como la transferencia de metales desde la dieta a los organismos, lo que resulta en mayores concentraciones del contaminante en un organismo depredador respecto a su presa (Gray, 2002; Mackay y Fraser, 2002).

La biomaginificación es una medida del incremento en la concentración del contaminante entre, al menos, tres niveles tróficos sucesivos y se considera que existe cuando la relación es >1 (Gray, 2002; Barwick y Maher, 2003). Este proceso ha sido reportado ampliamente en las especies orgánicas de mercurio (Gray, 2002; Mackay y Fraser, 2002; Wang, 2002; Barwick y Maher, 2003). Wang (2002) propone que cuando FBM<1, ocurre la biodisminución del metal cuando es transferido de un nivel trófico a otro superior. Este criterio de FBM no mide la habilidad que tiene un organismo de un estrato superior para acumular los metales a través del medio acuoso, sino solo a través del alimento (Wang, 2002).

2.8. Los isótopos estables en los sistemas acuáticos

Los isótopos son átomos de un mismo elemento con el mismo número atómico pero diferente masa atómica. Tienen en mismo número de protones (definen su número atómico) en el núcleo pero diferente número de neutrones. Los que no sufren decaimiento radiactivo se conocen como isótopos estables. Las diferencias en sus masas atómicas hacen que respondan diferente a procesos físicos y reacciones químicas, provocando su fraccionamiento isotópico, produciendo una composición isotópica característica. Existen tres fenómenos que causan el fraccionamiento isotópico en la naturaleza:

- 1. Las reacciones de intercambio isotópico de equilibrio que involucran la redistribución de isótopos entre diferentes moléculas que los contienen.
- Los procesos cinéticos irreversibles en los que las velocidades de reacción dependen de la composición isotópica de los reactantes y productos.

 Los procesos fisicoquímicos, como la difusión, la evaporación y la precipitación, en los que el fraccionamiento está guiado por diferencias en masa, temperatura y/o concentración.

El fraccionamiento isotópico durante las reacciones químicas se explica en parte por las diferencias en los niveles de energía de vibración molecular de los dos átomos cuando están enlazados a otros átomos, ya que la frecuencia de vibración es inversamente proporcional a la masa, lo que hace que el átomo ligero sea más fácil de romper y por lo tanto más móvil (DeNiro y Epstein, 1978; Bickert, 2006; Burdige, 2006).

En la naturaleza la abundancia de los isótopos estables ligeros es mayor que los pesados, como se puede ver en la Tabla 3. La composición isotópica en una muestra se presenta como valores δ en partes por mil (‰):

$$\delta = \left(\frac{\mathsf{R}_{\mathsf{muestra}}}{\mathsf{R}_{\mathsf{estándar}}} - 1\right) \mathsf{X} \ \mathsf{1000}$$

donde R es la relación del isótopo pesado respecto al ligero (por ej. ¹³C/¹²C; ¹⁵N/¹⁴N) en la muestra respecto a la composición en un estándar. Un valor positivo indica que la muestra contiene mayor cantidad de isótopo pesado en relación al estándar (DeNiro y Epstein, 1978; Peterson y Fry, 1987; Bickert, 2006; Burdige, 2006).

El isótopo pesado se enriquece en los sustratos y el ligero en los productos, lo que hace que los valores de discriminación (D= δ sustrato - δ productos) sea positivo; D tiene un intervalo de 0 a 100 ‰ en la mayoría de las reacciones cinéticas que involucran a los isótopos de C, N y S (DeNiro y Epstein, 1978; DeNiro y Epstein, 1981). Entre los procesos que contribuyen a este enriquecimiento están: (a) la pérdida preferencial de ¹²CO₂ en la respiración; (b) la captación selectiva de compuestos δ^{13} C durante la digestión; y (c) el fraccionamiento metabólico durante la formación de distintos tipos de tejidos (pelo>cerebro>músculo>hígado>adiposo) (DeNiro y Epstein, 1978). En la sulfato reducción bacteriana en los sedimentos, ³²SO₄⁻² es preferentemente más reducido que ³⁴SO₄⁻², por lo que el sulfato es enriquecido con el isótopo pesado

Elemento	lsótopo estable	Masa atómica (uma)	Abundancia promedio (%)
Hidrógeno	¹ H	1.0078	99.99
	² H	2.0140	0.02
Carbono	¹² C	12.0000	98.90
	¹³ C	13.0034	1.10
Nitrógeno	¹⁴ N	14.0031	99.63
	¹⁵ N	15.0001	0.37
Oxígeno	¹⁶ O	15.9949	99.76
	¹⁸ O	17.9992	0.20
Azufre	³² S	31.9721	95.02
	³³ S	32.9715	0.75
	³⁴ S	33.9679	4.21
	³⁶ S	35.9571	0.02

Tabla 3. Abundancia y masa atómica de algunos isótopos estables en la naturaleza¹.

¹ Tomada de Burdige (2006).

progresivamente con la profundidad. Similarmente, las moléculas que se forman durante la fotosíntesis se enriquecen con δ^{12} C, por lo que sus valores δ son mayores que sus fuentes (Minagawa y Wada, 1984; Peterson y Fry, 1987).

Existen varios factores estacionales y ambientales que alteran la relación isotópica de los organismos marinos. Por ejemplo, los valores δ^{13} C de los productores primarios en los sistemas costeros y estuarinos pueden disminuir al aumentar el uso de carbono inorgánico disuelto o por la reducción de las tasas de crecimiento de los organismos debido a la disminución de la luz, de los nutrientes, y/o la presencia de contaminantes. Se asume que los organismos con mayor tamaño de células y de más rápido crecimiento tendrán valores δ^{13} C mayores. El estado nutricional puede alterar los valores de δ^{15} N, ya que un

estado de inanición produce un aumento de dicho valor por la utilización preferencial de δ^{14} N (Peterson y Fry, 1987; Michener y Schell, 1994).

Los isótopos estables son determinados en diferentes tipos de muestras por espectrometría de masas, por la separación y detección de iones basados en su movilidad en campos magnéticos, como se ilustra en la Figura 5.

En la cuantificación de isótopos estables se utilizan diferentes estándares de referencia internacionalmente aceptados, Entre los estándares utilizados en el análisis de isótopos estables se encuentran el PDB (Pee Dee Belemnite) para medir la relación de ¹³C/¹²C, el aire atmosférico para ¹⁵N/¹⁴N y el CDT (Cañón del Diablo Troilite) para ³⁴S/³²S (Peterson y Fry, 1987; Bickert, 2006).

Con los valores δ^{13} C se pueden establecer flujos de energía y fuentes de nutrientes, pues tendrán contenidos similares cuando provengan de la misma fuente debido a que el fraccionamiento isotópico es de 1 ‰ de un nivel trófico a otro. Con los valores δ^{15} N se pueden establecer relaciones tróficas, ya que su valor de fraccionamiento isotópico es 3.4 ‰ de un nivel trófico a otro (DeNiro y Epstein, 1978; DeNiro y Epstein, 1981; Minagawa y Wada, 1984). Teóricamente ocurrirá un enriquecimiento δ^{13} C/ δ^{15} N lineal en una trama trófica (Cabana y Rasmussen, 1996), y el nivel trófico de cada organismo (λ) se puede establecer considerando la siguiente ecuación:

$$\lambda = \left(\frac{\delta^{15} N_{\text{consumidor}} \delta^{15} N_{\text{base}}}{\Delta \delta^{15} N}\right) + 2$$

donde $\delta^{15}N_{\text{base}}$ es la composición isotópica de la base de la cadena alimenticia (productores primarios) y $\Delta\delta^{15}N$ es el cambio trófico de N (normalmente se asume de 3‰) (Peterson y Fry, 1987). Sin embargo, este valor debe considerarse con cuidado para no caer en imprecisiones, ya que se han reportado variaciones entre 1 y 3.8 ‰ (Minagawa y Wada, 1984; Peterson y Fry, 1987; Cabana y Rasmussen, 1996; Burdige, 2006).

Los isótopos de C y N nos permiten establecer fuentes de carbono y relaciones tróficas, por lo que su uso combinado con la concentración de metales pesados es una buena herramienta para entender como se transfieren y



Figura 3. Esquema básico del principio de cuantificación de isótopos estables por espectrometría de masas (McClelland *et al.*, 1997; Burdige, 2006).

biomagnifican, si es el caso, estos contaminantes en los sistemas marinos (Fry, 1988; Cabana y Rasmussen, 1996). Existe poca o nula información acerca de la transferencia y biomagnificación de los metales pesados en las tramas tróficas de los sistemas lagunares de México, ecosistemas de gran importancia comercial y ecológica. Estos estudios son importantes para conocer la dinámica de estos contaminantes en estos ecosistemas y cómo pueden llegar a presentar riesgos a la salud de los mismos organismos acuáticos y del hombre como consumidor de productos marinos (Barwick y Maher, 2003).

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los ecosistemas marinos son de gran importancia económica, social y ecológica, poseen una gran biodiversidad, y en ellos se desarrollan gran cantidad de actividades humanas. Muchas están relacionadas con la problemática de contaminación con metales pesados, debido a que los escurrimientos de aguas y confluencia de ríos terminan en el mar. Además, las descargas directas de aguas residuales urbanas e industriales han contribuido en gran medida al enriquecimiento de metales pesados.

Se requiere de estudios que de manera integral y no aislada, permitan conocer la distribución de los niveles de metales pesados en organismos de los diferentes estratos de la trama trófica provenientes de los sistemas lagunares del Golfo de California, y cómo éstos se transfieren y bioacumulan. Además, evaluar si ocurre la biomagnificación a través de la trama trófica y en qué estratos de la misma ocurre este proceso. Esto es especialmente importante en sitios donde se han encontrado previamente niveles relativamente altos de estos contaminantes, como es el caso del sistema lagunar de Urías, Mazatlán, Sinaloa.

En estudios previos realizados en diversos sitios del Golfo de California (Ruelas-Inzunza y Páez-Osuna, 1998; Ruelas-Inzunza y Páez-Osuna, 2000; Ruelas-Inzunza *et al.*, 2003), se demostró que existen altas concentraciones y altos factores de enriquecimiento, además de variaciones estacionales, de algunos metales pesados en la biota y sedimentos provenientes de tales sitios, incluido el propio sistema de Urías del Puerto de Mazatlán (Osuna-López *et al.*, 1989; Osuna-López *et al.*, 1990, Páez-Osuna y Marmolejo-Rivas, 1990; Marmolejo-Rivas y Páez-Osuna, 1990; Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001; Soto-Jiménez *et al.*, 2005).

En el Estero de Urías, Soto-Jiménez y Páez-Osuna (2001) reportaron factores de enriquecimiento mayores a 1 en 5 metales (Cd, Cu, Fe, Pb y Zn), en sedimentos superficiales de 7 sitios del sistema lagunar. Además, en otro estudio se encontraron concentraciones biodisponibles elevadas de Cd, Cu, Pb y Zn en sedimentos superficiales, así como factores de bioconcentración mayores a 3 de

tales metales, en balanos *B. eburneus* obtenidos en 3 sitios de Urías (Soto-Jiménez *et al.*, 2001). Es así como en este trabajo se plantea estudiar el comportamiento de las concentraciones de Cd, Cu, Pb, Zn y Hg, en dos épocas contrastantes (secas y lluvias) del año, en organismos representativos de cada estrato de la trama trófica del sistema lagunar de Urías del Puerto de Mazatlán, Sinaloa. Todo esto junto con los reservorios abióticos (agua y sedimento), que junto con el análisis de isótopos estables de C y N, permitan discutir y elucidar cómo ocurre la transferencia, bioconcentración y en su caso biomagnificación, de los metales pesados a través de la misma.

4. HIPÓTESIS

- Considerando los factores de enriquecimiento de metales en los sedimentos superficiales y las concentraciones en algunos organismos del sistema lagunar, y las características propias de la biota y de cada uno de los metales, se espera que los factores de bioconcentración y de transferencia de metales en la trama trófica sean mayores a uno.
- 2. Considerando la movilidad que se reporta de la especies de mercurio, se espera encontrar la biomagnificación del metal en la trama trófica.
- Dados los efluentes pluviales derivados de la estación de lluvias y los eventos de resuspensión, se espera encontrar variaciones entre los muestreos en las concentraciones de metales en los reservorios abióticos y la biota.
- 4. Dados los ciclos reproductivos de los organismos, se esperan variaciones en las concentraciones de metales esenciales entre los muestreos.
- Con la determinación de la composición isotópica de C, se podrán detectar las fuentes principales de carbono de los organismos que componen la trama trófica.
- 6. Con la determinación de la composición isotópica de N, se podrá ubicar a los organismos colectados en sus correspondientes niveles tróficos.

5. OBJETIVOS

5.1. Objetivo General

Determinar la acumulación, distribución y la transferencia de 5 metales pesados (esenciales y sin función biológica conocida) desde los diferentes reservorios abióticos (agua y sedimentos superficiales) y la biota en la trama trófica en 4 sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa.

5.2. Objetivos Específicos

- 1. Evaluar en dos épocas la acumulación y distribución de Cd, Cu, Hg, Pb y Zn en organismos de diferentes estratos de la trama trófica del sistema lagunar.
- Evaluar en dos épocas las concentraciones de Cd, Cu, Hg, Pb y Zn disueltos y suspendidos en aguas del sistema lagunar.
- Determinar las concentraciones de Cd, Cu, Hg, Pb y Zn en sedimentos superficiales del sistema lagunar, operacionalmente definidas como biodisponibles y no biodisponibles.
- 4. Determinar los factores de bioconcentración de Cd, Cu, Hg, Pb y Zn en los organismos del sistema lagunar.
- Determinar los factores de biomagnificación de los metales en la trama trófica del sistema lagunar.
- 6. Establecer las posibles fuentes alimenticias de los organismos por medio de la determinación de la composición isotópica de C.
- Establecer los niveles tróficos de los diferentes organismos por medio de la determinación de la composición isotópica de N.

6. ÁREA DE ESTUDIO

El puerto de Mazatlán se localiza en la costa sureste del Golfo de California entre los paralelos 23°10' y 23°15' de latitud norte y los meridianos 106°19' y 106°27' de longitud oeste (Figura 4). Se compone de un sistema lagunar, llamado sistema lagunar de Urías, y un área costera. Según la clasificación de Lankford (1977), este sistema es considerado como una laguna costera con una barra interior (Tipo III), con una boca permanente con orientación semi-paralela a la costa, tiene un área de 16 km² y profundidades de 0-12 m. Su salinidad es mayor a la del agua de mar adyacente y el comportamiento como estuario positivo o normal ocurre estacionalmente en los meses de lluvia (Brusca, 1980). El rango anual de marea oscila entre 0.85-1.25 m, obedeciendo a los ritmos de marea mixta semidiurna (Secretaria de Marina, 1974). La región posee un clima tropical-subhúmedo con un promedio de precipitación anual de 800 mm, con un intervalo promedio de temperaturas anuales de 19.7-28°C (Gobierno del Estado de Sinaloa, 2004).

En los márgenes del sistema lagunar de Urías se asienta una zona industrial (procesadoras de productos pesqueros, producción de harina de pescado y termoeléctrica), una zona de manglares (que se considera libre de actividad industrial) y una zona donde se asienta una granja camaronícola. En la zona adyacente a la boca se localiza la zona portuaria, que incluye embarcaciones pequeñas y de gran calado de la flota camaronera, atunera, petrolera, mercante y turística. Otra fuente posible de contaminación lo representan las descargas de desechos urbanos parcial o nulamente tratados, que ocurren en diferentes partes del sistema (Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001; Frías-Espericueta *et al.*, 2005).

La Figura 4 muestra los 4 transectos de estudio en el estero de Urías, que se seleccionaron considerando que en éstos existe la mayor diversidad biológica y que por el régimen de mareas y corrientes, pueden ser afectados por todas las actividades que se desarrollan en sus alrededores.



Figura 4. Localización de los 4 transectos (A, B, C, y D) de muestreo en el sistema lagunar de Urías, Puerto de Mazatlán, Sinaloa.

7. MATERIALES Y MÉTODOS

7.1. Lavado y preparación del material de laboratorio

El material que se utilizó para la manipulación, transporte y conservación de las muestras fue lavado con una solución jabonosa, enjuagues con agua de la llave y con agua Milli Q, un baño con HCl 2 M por 72 h y un último enjuague con agua Milli Q (Fry, 1988). Finalmente se secó en una estufa a 60°C y fue acomodado y etiquetado para su uso tanto en campo como en el laboratorio.

7.2. Diseño de muestreo

El muestreo fue aleatorio simple y se realizó en dos épocas del año, denominadas frío-secas (marzo-abril) y cálido-lluvias (agosto-septiembre), para poder evaluar variaciones en dos épocas contrastantes. Se consideraron 4 transectos en una distancia lineal aproximada de 9 km del sistema lagunar de Urías, que va desde la planta termoeléctrica hasta las cercanías de la granja camaronícola, como se indica en la Figura 4. En cada transecto se establecieron 4 estaciones, aproximadamente equidistantes para tomar las muestras de sedimento y agua; entre estos transectos se tomaron las muestras de organismos representativos de cada estrato de la trama trófica.

El número de muestras de mangles, peces, sedimentos y aguas se determinó considerando un nivel de confianza del 95 % (α =0.05, Z=1.96), una proporción de la población del 99 % (P=0.99) y una variación máxima en las concentraciones de metales de 0.08 unidades (D=0.08) utilizando la siguiente ecuación (Montgomery, 1991):

$$n = \frac{Z^2 * P * (1-P)}{D^2}$$

El número resultante de estas muestras fue de 6, por cada estación que se muestreó. Los tejidos que se muestrearon se señalan en el siguiente apartado.

7.3. Recolección, identificación, medición y disección de los organismos

Se llevaron a cabo dos muestreos durante el 2006, en dos épocas contrastantes: el primer muestreo fue en época de secas y se realizó entre el 13 de marzo y 18 de abril, mientras que el segundo fue época de lluvias y se realizó entre 7 de agosto y el 11 de septiembre. Se muestreó en 4 transectos del sistema lagunar Estero de Urías, como se señala en la Figura 4. En el caso de los organismos móviles (crustáceos y peces), los sitios de muestreo señalados fueron la referencia de donde se colectaron y no se consideró que el efecto haya sido debido a ese punto en particular. Se muestrearon los diferentes estratos de la trama trófica, que se detallan enseguida.

- Fitoplancton. Se hicieron arrastres horizontales de 5 minutos con una red de fitoplancton (D=30 cm, L=130 cm) de luz de malla de 30 μm a una velocidad de dos nudos, en las áreas entre los transectos. Las muestras se colectaron en recipientes de plástico de 200 mL previamente lavados con HCI 2 M, una porción se fijó con lugol al 4 % v/v para la identificación de las especies. Los organismos fueron identificados con un microscopio óptico Leica (modelo DC, 300 V 2.0), cámaras Sedgwick-Rafler , objetivo 10x y diluciones 1:10 (Alonso-Rodríguez, 2004). Se identificaron los géneros y se hizo el cálculo de abundancia relativa por grupos (Palma-González y Kaiser-Contreras, 1993). La otra porción se utilizó para los análisis de metales pesados. Se obtuvieron 16 muestras en total, un duplicado del arrastre en cada área de los transectos, las que se congelaron a -40°C para su posterior procesamiento y análisis.
- 2. Zooplancton. Se efectuaron arrastres horizontales de 7 minutos con una red de zooplancton (D=50 cm, L=250 cm) con luz de malla de 270 μm, a una velocidad de dos nudos, en las áreas entre los transectos. Las muestras se recolectaron en recipientes de plástico de 200 mL previamente lavados con HCl 2 M, una porción se fijó con formol al 4 % v/v para la identificación de las especies y la otra porción se utilizó para los análisis de metales pesados. Los organismos fueron identificados con un microscopio óptico Leica (modelo DC

300 V 2.0), cámaras Sedgwick-Rafler, objetivo 10x y diluciones 1:10 (Alonso-Rodríguez, 2004). Se identificaron los géneros y se hizo el cálculo de abundancia relativa por grupos (Palma-González y Kaiser-Contreras, 1993). Se obtuvieron 16 muestras en total, un duplicado de arrastre en cada área de los transectos, las que se congelaron a -40°C para su posterior procesamiento y análisis.

- 3. Macroalgas. Se colectaron por medio de buceo libre cuando se encontraron cubiertas por el agua y de manera directa si estaban expuestas. Las especies fueron identificadas de acuerdo a Ochoa-Izaguirre (1999), Ochoa-Izaguirre et al. (2007) y a la base de datos Algae-Base (2006). Se obtuvieron 18 muestras compuestas en total, las cuales fueron transportadas al laboratorio para su procesamiento y análisis. Se lavaron con agua corriente y luego con agua Milli-Q y se colocaron en recipientes de plástico previamente acondicionados. Se congelaron a -40°C y el análisis se hizo con el tejido completo.
- 4. Mangles. Se muestrearon las especies presentes en los dos extremos de cada transecto; se colectaron manualmente hojas nuevas y hojas viejas de diferentes partes del árbol, haciendo muestras compuestas de 25 hojas de 4 árboles. Las especies que fueron identificadas de acuerdo a Flores-Verdugo *et al* (1992). Se obtuvieron 36 muestras, que se transportaron al laboratorio, donde fueron lavadas con agua corriente, luego con agua Milli-Q y colocadas en recipientes de plástico previamente acondicionados. Se congelaron a 40°C para su posterior procesamiento y análisis.
- 5. Crustáceos. Se usó una red tarrayera de 1.27 cm de luz de malla para la captura de camarones y jaibaa, especies se identificaron de acuerdo a Hendrickx y Brusca (2002). Sólo se obtuvieron muestras de camarón café (*Farfantepenaeus californiensis*) en el primer muestreo en los transectos D y C (11 individuos: talla 5.9-12.8 cm y 1.17-8.19 g). En los 4 transectos de muestreo se obtuvieron 20 individuos de camarón blanco (*Litopenaeus vannamei*) durante los ambos muestreos (primer muestreo: talla 1=6.4-14.7 cm y 1.42-17.8 g; segundo muestreo: talla 12.0-14.0 cm y 11.03-14.32 g). Los

organismos se lavaron con agua Milli-Q y se disectaron en el laboratorio con equipo de acero inoxidable previamente acondicionado (HCI 2M). Se obtuvieron 42 muestras de hepatopáncreas, exoesqueleto y músculo de camarón. Además, se muestrearon 5 individuos de jaiba azul (*Callinectes arcuatus*) en cada transecto durante el primer muestreo (talla de 10.5-13 cm de largo, 5.5-6.5 cm de ancho y 97.45-157.66 g) y 5 individuos en el segundo muestreo (talla de 8.7-15.2 cm de largo, 4.5-8.7 cm de ancho y 58.46-320.06 g). Se lavaron con agua Milli-Q y se disectaron en el laboratorio con equipo de acero inoxidable previamente acondicionado. Se obtuvieron 24 muestras de hepatopáncreas, branquias y músculo de jaiba, mismas que fueron almacenadas en recipientes de plástico previamente acondicionados y se congelaron a -20°C para su posterior procesamiento y análisis.

- 6. Moluscos. Se recolectaron manualmente organismos en los dos extremos de cada transecto, directamente de las raíces del manglar y se conformaron muestras compuestas de 24 organismos en cada unos de los muestreos. Se obtuvieron individuos de ostión (*Crassostrea corteziensis*, talla 3.8-6.0 cm) y de mejillón (*Mytella strigata*, talla 3.6-5.8 cm), que fueron identificadas de acuerdo a Hendrickx y Brusca (2002). Se transportaron al laboratorio, donde se depuraron por 24 h en agua de mar filtrada (1 μm) e irradiada con luz ultravioleta. Se disectaron, obteniéndose un total de 32 muestras de tejido blando, que fueron almacenadas en recipientes de plástico previamente acondicionados y se congelaron a -40°C para su posterior procesamiento y análisis.
- 7. Peces. Se usó una red tarrayera de 5 cm de luz de malla para la captura de especies de peces con hábitos alimenticios diferentes, que fueron identificadas de acuerdo a Amezcua-Linares (1996). Durante el primer muestreo se obtuvieron organismos de mojarra (*Gerres cinereus*) en cada transecto, con los que se hicieron dos réplicas: 3 individuos de la talla 22.2-26.0 cm (peso 133.4-217.6 g) y 4 individuos de talla 20.4-22.7 cm (peso 108.0-154.4 g). Esta especie se alimenta de invertebrados bénticos tales como gusanos, almejas, crustáceos e insectos (Austin y Austin, 1971).

También se obtuvieron organismos de pargo (Latjanus argentiventris), 4 en cada transecto de muestreo, con un intervalo de talla de 28.6-30.5 cm (355.6-439.4 g de peso). Este pez tiene hábitos carnívoros y se alimenta principalmente de peces pequeños y crustáceos (Santamaría-Miranda et al., 2005). Finalmente se obtuvieron organismos de lisa (Mugil cephalus), 5 en cada transecto durante este muestreo con un intervalo de talla de 39.0 a 45.0 cm (397.2-440.6 g de peso). Este pez tiene hábitos alimenticios detritívoros, consumiendo la materia orgánica de la capa superficial sedimentaria (Blanco et al., 2003). En el segundo muestreo, se obtuvieron entre 3 y 4 organismos de mojarra (G. cinereus) en cada transecto (talla 20.5-28.0 cm y peso 150.1-358.8 g), 5 individuos de pargo (L. argentiventris) en cada transecto de muestreo (talla de 19.7-28.4 cm y peso 127.3-318.9 g), 5 individuos de lisa macho (M. cephalus) en cada transecto de muestreo (talla de 35.8-44.0 cm y peso 412.1-478.7 g) y 4 individuos de roncacho (Haemulopsis leuciscus) en cada transecto de muestreo (talla de 24.2-30.2 cm y peso 238.0-415.9 g). Este pez tiene hábitos alimenticios carnívoros, ya que se alimenta de crustáceos, pequeños moluscos y poliquetos (McKay y Schneider, 1995). Los organismos se disectaron y se obtuvieron tejidos de estómago (incluido su contenido), hígado, branquias y músculo, haciendo un total de 128 muestras. Estas se colocaron en recipientes de plástico previamente acondicionados y se congelaron a -40°C para su posterior procesamiento y análisis.

En la Tabla 4 se presentan el número total de muestras de biota que se colectaron durante los dos muestreos en el sistema lagunar de Urías.

7.4. Recolección de muestras de agua y de sedimento

Se recolectaron muestras de sedimento superficial y agua de profundidad intermedia, como se detalla enseguida:

Organismo	Grupo o especie	Muestra Compuesta	Tejidos	Muestras	Subtotal
Fitoplancton	Diatomeas y	<i>n</i> individuos		16	16
	dinoflagelados	(ps=0.5-1 g)		10	10
Zooplancton	Copépodos,				
	ctenóforos,	<i>n</i> individuos	-	16	16
	porcelánidos y	(ps=0.5-1 g)			
	tintínidos				
Macroalgas	Gracilaria	_	-	2	2
	crispata				
	Gracilaria		-	3	3
	vermicullophyta	-			
	Gracilaria	_	-	1	1
	turgida				
Caulerpa		_	_	4	4
	sertularioides		-	-	-
	Ulva intestinalis	-	-	1	1
	Ulva lactuca	-	-	4	4
	Ulva lobata	-	-	1	1
	Chaetomorpha			2	2
	linum	-	-	Z	Z
Mangles	Rhizipora	3 individuos	2	16	32
	mangle				
	Laguncularia	3 individuos	2	2	4
	racemosa				

Tabla 4. Muestras recolectadas en las dos estaciones (Marzo-Abril y Agosto-Septiembre de 2006) en el sistema lagunar Estero de Urías. Tabla 4. (Continuación).

Organismo	Grupo o especie	Muestra Compuesta	Tejidos	Muestras	Subtotal
Crustáceos	Callinectes	5 individuos	3	4	24
	Farfantepenaeus californiensis	12 individuos	3	2	6
	Litopenneus vannamei	5-16 individuos	3	8	36
Moluscos	Mytella strigata	24 individuos	1	8	16
	Crassostrea corteziensis	24 individuos	1	8	16
Peces	Gerres cinereus	3-4 individuos	4	12	48
	Mugil cephalus	5 individuos	4	8	32
	Lutjanus argentiventris	5 individuos	4	8	32
	Haemulopsis leuciscus	4 individuos	4	4	16
Sedimento	Superficial (0-2.5 cm)	200 g	-	40	40
Agua		1 L	-	26	26
Total de Muestras					386

- Sedimentos superficiales. Se obtuvieron muestras de sedimento superficial (2.5 cm) utilizando un tubo de acrílico (D=6.5 cm) previamente acondicionado. Se hicieron 5 puntos de muestreo en cada transecto, para obtener un total de 40 muestras de sedimento superficial durante los dos muestreos, que se colocaron en recipientes de plástico previamente acondicionados y se congelaron a -20°C para su posterior procesamiento y análisis.
- 2. Aqua. En cada transecto de muestreo se obtuvieron muestras de aqua a una profundidad media aproximada de 1 m, para evitar la resuspensión del sedimento, utilizando una bomba peristáltica Solinst de 12 V (modelo 410) provista con mangueras de plástico previamente acondicionadas. Se colectaron dos muestras de agua sin filtrar (1000 y 500 mL) y una de agua filtrada (0.45 μ m, 500 mL), para tener un total de 24 muestras de agua en los dos muestreos. Cada muestra de 1000 mL fue posteriormente filtrada a través de filtros de fibra de vidrio (GF/F) previamente acondicionados (450°C por 4 h) para medir la composición isotópica de la materia orgánica particulada en suspension (MOPS) en el agua. Las muestras de 500 mL filtradas se acidificaron con 2 mL de HCl concentrado (grado metales traza y se les cuantificó metales disueltos (muestra filtrada en el campo), mientras que la otra parte de 500 mL fue filtrada en el laboratorio usando un filtro Millipore de nitrocelulosa de 0.45 µm que luego fue digerido con 5 mL de ácido nítrico concentrado en tres etapas en el horno de microondas (CEM, MARS X) como sigue: a) 100 % de poder por 5 min a 100°C; b) 100 % de poder por 5 min a 120°C; y c) 100 % de poder por 10 min a 140°C. El digerido se aforó a 15 mL con agua MilliQ y se cuantificaron los metales suspendidos como se describirá adelante.

En la Tabla 4 también se presenta el número total de muestras de los reservorios abióticos que se recolectaron durante los dos muestreos en el sistema lagunar de Urías.

7.5. Digestión de las muestras biológicas

Las muestras biológicas se liofilizaron durante 72 h (Labconco, -43°C y 133 x 10^{-3} mBar) y se homogeneizaron manualmente con un mortero de teflón previamente acondicionado. Estas se digirieron en un horno de microondas (CEM, MARS X), usando vasos de digestión lineal (CEM, HP-500). Se pesaron 0.25 ± 0.003 g del tejido seco en un vaso de digestión y se adicionaron 5 mL de HNO₃ concentrado (grado metales traza). Entonces se digirieron en el horno de microondas en tres etapas: a) 100 % de poder por 5 min a 100°C; b) 100 % de poder por 5 min a 120°C; y c) 100 % de poder por 10 min a 140°C. Las muestras digeridas se aforaron a 25 mL y se guardaron en frascos de polietileno previamente acondicionados y se almacenaron para su análisis.

7.6. Extracción secuencial y digestión total de sedimentos

Se utilizó la técnica descrita por Huerta-Díaz y Morse (1990) para la extracción de 3 fracciones operacionalmente definidas como: fracción reactiva (FI), fracción ligada a silicatos (FII) y fracción ligada a piritas (FIII). Se obtuvo una cuarta fracción (FIV), la residual, por la digestión completa del residuo de la FIII de acuerdo a Littau (1996). La fracción reactiva contiene al metal libre, ligado a carbonatos y ligado a óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, por lo que se considera la fracción más biodisponible (Tessier *et al.*, 1979; Huerta-Díaz y Morse, 1990).

Las 4 fracciones se obtuvieron como se esquematiza en la Tabla 5. Se pesaron 2.5 g de sedimento superficial y se inició la extracción secuencial. Para poder comparar la cantidad de metal extraído en las diferentes fases, se realizó la cuantificación de metales totales en los sedimentos superficiales, haciendo una digestión completa de los mismos. Se pesaron 0.3 ± 0.003 g de sedimento y se digirió como se hizo para la fracción residual (Littau, 1996) (Tabla 5). A las soluciones de extracción secuencial y total se les determinó el contenido de metales como se detalla a continuación.
Fracción	Reactivo	Cantidad del reactivo	Condiciones experimentales
Reactiva (FI)	HCI 1 M	20 mL	Agitación mecánica por 16 h a temperatura ambiente. Centrifugación a 3000 rpm por 5 min.
Lavado	Agua Milli Q	10 mL	Agitación manual. Centrifugación a 3000 rpm por 5 min. Repetir el lavado una vez.
Fracción ligada a silicatos (FII)	HF 10 M	30 mL	Agitación mecánica por 1 h a temperatura ambiente. Centrifugación a 3000 rpm por 5 min.
	HF 10 M	30 mL	Agitación mecánica por 16 h a temperatura ambiente
	H ₃ BO ₄	5 g	Agitación mecánica por 8 h a temperatura ambiente Centrifugación a 3000 rpm por 5 min.
Lavado	Agua Milli Q hirviendo	10 mL	Agitación manual. Centrifugación a 3000 rpm por 5 min. Repetir el lavado una vez.
Fracción ligada a piritas (FIII)	HNO ₃ Conc.	10 mL	Agitación mecánica por 2 h a temperatura ambiente. Centrifugación a 3000 rpm por 5 min.
Lavado	Agua Milli Q	10 mL	Agitación manual. Centrifugación a 3000 rpm por 5 min. Secar a 50°C por 2 min.
Fracción residual (FIV)	HNO₃ Conc. HF Conc. HCI Conc.	4 mL 4 mL 1 mL	Digestión en microondas ¹ : 100 % de poder, a 175ºC por 15 min.
	H ₃ BO ₃ 4 % p/v	25 mL	Digestión en microondas ¹ : Etapa 1: 100 % de poder, a 200°C por 1 min. Etapa 1: 100 % de poder, a 165°C por 15 min

Tabla 5. Esquema de extracción secuencial para obtener las 4 fracciones.

Microondas MARS X equipado con vasos de digestión HP-500.

7.7. Análisis de metales

Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica VARIAN modelo SpectrAA-220. Para la cuantificación de Cu y Zn en las muestras biológicas, se utilizó una flama aire-acetileno. La cuantificación de Cd y Pb se hizo por horno de grafito (VARIAN, modelo GTA-110), usando tubos de partición. El Hg se cuantificó por generación de vapor en frío (VARIAN modelo VGA-110), usando $K_2Cr_2O_7$ al 1 % (p/v) como agente reductor.

La cuantificación de Cu, Zn, Cd y Pb en las fases de extracción secuencial y soluciones de extracción total en sedimentos se hizo usando flama aire-acetileno. El Hg se cuantificó por generación de vapor en frío, usando $K_2Cr_2O_7$ al 1 % (p/v) como agente reductor. La cuantificación de aluminio total en los sedimentos se hizo utilizando una flama oxido nitroso-acetileno y para evitar interferencias espectrales, se adicionó K⁺ a las soluciones a una concentración final de 2000 µg/g.

La cuantificación de Cu, Zn, Cd y Pb disueltos en las muestras de agua de mar se hizo por horno de grafito utilizando nitrato de amonio al 2% p/v como modificador químico para evitar interferencias de los componentes de la salinidad. La cuantificación de estos metales en la fase suspendida se hizo también por horno de grafito pero sin usar modificador. El Hg se cuantificó por generación de vapor en frío, usando $K_2Cr_2O_7$ al 1 % (p/v) como agente reductor, para lo cual se tomaron 15 mL de la muestra en el caso del metal disuelto y una alícuota de 7 mL en el caso del suspendido.

Las condiciones de operación del horno de grafito se muestran en la Tabla 6 y los parámetros instrumentales que se utilizaron en el equipo para la cuantificación de Al, Cd, Cu, Hg, Pb y Zn fueron los especificados por el fabricante.

Etapa —	Temperatura (°C)		Tiempo (s	segundos)	Flujo de gas (L/min)		
	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	
1	85	85	5	5	3.0	3.0	
2	95	95	40	40	3.0	3.0	
3	120	120	10	10	3.0	3.0	
4	250	400	5	5	3.0	3.0	
5	250	400	1	1	3.0	3.0	
6	250	400	2	2	0.0	0.0	
7	1800	2100	0.8	1	0.0	0.0	
8	1800	2100	2	2	0.0	0.0	
9	1800	2100	2	2	3.0	3.0	

Tabla 6. Condiciones de operación del horno de grafito acoplado al espectrofotómetro de absorción atómica en la cuantificación de Cd y Pb.

7.8. Determinación de carbonatos

El contenido de carbonatos se determinó por titulación del exceso de HCl 1N con NaOH 0.5 N añadido a una cantidad de sedimento seco y molido (Rauret *et al.*, 1988). Se pesaron 1 ± 0.003 g de sedimento por duplicado, se añadieron 10 mL de HCl 1 N (valorado con NaOH 0.5 N) y se calentó a ebullición lenta por 5 min. Se añadieron 3 gotas de fenoftaleína y se tituló con hidróxido de sodio (valorado con biftalato de sodio). El porcentaje de dióxido de carbono se obtuvo con:

% CO₃= $\frac{(V_{HCI} \times N_{HCI} - V_{NaOH} \times N_{NaOH}) \times 0.06 \times 100}{Peso de la muestra (g)}$

La exactitud de la determinación de carbonatos se obtuvo al calcular % CO_3 en un sextuplicado de $CaCO_3$ cuyo valor en la fórmula es de 54.35%. El valor promedio fue de 53.80 ± 4.24 %. Así mismo, se determinó la precisión al calcular el % $CaCO_3$ en un sextuplicado de tres muestras con porcentajes diferentes (16.98, 22.64 y 28.31%) y los resultados fueron: 17.77 ± 0.51 %, 22.63 ± 0.68 % y 27.07 ± 0.56 %.

7.9. Análisis granulométrico

Los sedimentos superficiales fueron analizados para determinar el tamaño de partícula usando el método de Folk (1974). Los sedimentos húmedos (10-15 g) se lavaron con peróxido de hidrógeno al 30% v/v para eliminar la materia orgánica y fueron tamizados en una malla de 62 μ m (4 ϕ) para separar los componentes gruesos (gravas y arenas) de los finos (limos y arcillas) usando un litro de agua destilada.

La fracción de gravas y arenas se secó a 70-90°C, tamizada a través de diferentes aperturas y pesada para conocer el porcentaje retenido en cada tamiz. Los limos y arcillas se transfirieron a una probeta de 1 L, se añadió 0.6 g de hexametafosfato de sodio como dispersante, se agitó vigorosamente y se efectuaron dos pipeteos para obtener alícuotas a los 20 segundos y 20 cm de profundidad, y a los 3 minutos con 20 segundos y 18 cm de profundidad. Se tomaron 20 mL en cada pipeteo y se colocaron en crisoles previamente tarados para ser secados y pesados, obteniendo la distribución porcentual de limos y arcillas.

6.10. Determinación de carbono orgánico

Estas se hicieron mediante el método descrito por Loring y Rantala (1992). Se pesaron 0.5 ± 0.003 g de sedimento por duplicado, se agregaron 10 mL de K₂CrO₇ 1 N, se agregaron 20 mL de H₂SO₄ concentrado, se agitó suavemente y rotando por 1 min, y se calentó a 140°C por 30 min. La solución se dejó enfriar, se diluyó a 200 mL con agua MilliQ, y se agregaron 10 mL H₃PO₄, 0.2 g de NaF y 15 gotas de difenilamina. Finalmente se tituló con una solución de sulfato ferroso amoniacal 0.5 N y se anotó el volumen gastado. El porcentaje de carbono orgánica se obtuvo por la interpolación del volumen gastado en una

curva de concentración conocida de carbono (0, 5, 10 y 20 mg/mL) preparada a partir de una solución patrón de dextrosa. Las curvas (n=5) tuvieron coeficientes de correlación r \ge 0.998.

7.11. Análisis de isótopos estables

Los isótopos estables ¹³C y ¹⁵N se determinaron en un analizador de isótopos Carlo Erba NA 2100 acoplado a un espectrómetro de masas Finnigan Delta S y a un analizador Europea Scientific ANCA-NT 20-20 con un modulo de preparación sólido/líquido (Europa Scientific, Crewe, UK; McClelland et al., 1997). Tanto las membranas de fibra de vidrio conteniendo la MOPS como las muestras de sedimentos y biológicas liofilizadas y homogeneizadas, se colocaron en un desecador por 3 h en un ambiente de HCI al 10% v/v, para eliminar los carbonatos, y luego fueron secadas por 4 h en una estufa a 50°C. Se tomaron aproximadamente 20 mg de sedimentos y de la membrana con la MOPS, 4-5 mg de tejidos biológicos vegetales y aproximadamente 1 mg de tejidos biológicos animales, en cápsulas de estaño para cuantificar los isótopos estables. Las muestras se analizaron en el Laboratorio de Isótopos Estables del Departamento de Ciencia de las Plantas de la Universidad de California, en Davis, California, EUA. La precisión analítica fue de 0.2 % para los dos isótopos, calculada a partir de los dos estándares que se cuantificaron (hojas de durazno NIST-1547 e hígado de bovino NIST-1577b, del Instituto Nacional de Tecnología de Estándares) cada 12 muestras. Los valores δ de cada isótopo (‰) se calcularon considerando la diferencia relativa entre la muestra y los estándares (ver apartado 2.8, página 34).

7.12. Control analítico

Se corrieron un duplicado de las muestras y un blanco analítico en cada lote de digestión. La cuantificación en el equipo se hizo por duplicado. Se igualaron matrices en los estándares para la cuantificación de los metales, tanto en las muestras biológicas como en las fracciones de extracción secuencial, tal como se muestra en la Tabla 7.

Se determinó la precisión del método de cuantificación de los metales, utilizando los siguientes materiales de referencia certificados:

- biomasa de microalgas con niveles naturales de metales IAEA-392, de la Agencia Internacional de Energía Atómica.
- biomasa de microalgas con niveles altos de metales IAEA-393, de la Agencia Internacional de Energía Atómica.
- músculo de pez perro DORM-2, del Consejo Nacional de la Investigación de Canadá.
- sedimento de estuario SRM 1646a, del Instituto Nacional de Tecnología de Estándares de Estados Unidos.
- sedimento marino IAEA-356, de la Agencia Internacional de Energía Atómica.

Los resultados de las concentraciones encontradas en los materiales de referencia biológicos se presentan en la Tabla 8 mientras que en la Tabla 9 se presentan los resultados encontrados en los materiales de referencia de sedimentos.

Se determinaron los límites de detección de los analitos, considerando la respuesta del blanco. En el caso de las muestras biológicas, el límite de detección se calculó como sigue: se obtuvo la desviación estándar de al menos 10 respuestas de absorbancia del blanco, se multiplicó por 3.28 y luego por un factor de 100 (resultó de dividir el volumen final de aforo entre el peso de la muestra, 25/0.25) de acuerdo a Miller y Miller (1993). Los límites de detección para las muestras biológicas fueron: Cu = 0.115 y Zn = 0.090 μ g/g; Cd = 0.017, Hg = 0.228 y Pb =1.348 μ g/kg.

Los límites de detección en las fracciones de extracción secuencial y metal total se calcularon de la misma manera que para las muestras biológicas, aunque los factores por los que se multiplicó 3.28 veces la desviación estándar fueron diferentes en cada caso, ya que el volumen de aforo final varió:

Reactivo	F	racciones	Metal	Muestras		
	FI	FII	FIII	FIV	total	biológicas
HCI 1M	1.0 mL	-	-	-	-	-
HF 10 M	-	0.4 mL	-	0.4 mL	0.4 mL	-
HNO₃ concentrado	-	-	1.0 mL	0.4 mL	0.4 mL	0.25 mL
HCI concentrado	-	-	-	0.2 mL	0.2 mL	-
H ₂ BO ₄ al 4% (p/v)	-	0.6 mL	-	1.0 mL	1 mL	-

Tabla 7. Condiciones en la igualación de matrices en los estándares para la cuantificación de metales.

FI=20/2.5, FII=60/2.5, FIII=25/2.5, FIV=34/2.5 y metal total=34/0.3. Los valores de límite de detección se presentan en la Tabla 10.

En la cuantificación de metales en las muestras de agua se adicionó una cantidad de estándar conocida para determinar la exactitud del método de cuantificación. Los porcentajes de recuperación para la fase disuelta fueron: Cd=82.6, Cu=96.9, Hg=91.8, Pb=100.7 y Zn=110.0. Mientras que para la fase suspendida, los porcentajes fueron: Cd=94.7, Cu=94.4, Hg=91.3, Pb=96.3 y cuantificación. Los porcentajes de recuperación para la fase disuelta fueron: Cd=82.6, Cu=96.9, Hg=91.8, Pb=100.7 y Zn=110.0. Mientras que para la fase suspendida, los porcentajes fueron: Cd=94.7, Cu=94.4, Hg=91.3, Pb=96.3 y Zn=103.3. Los límites de detección en la cuantificación de metales en las muestras de agua se calcularon al multiplicar por 3.28 la desviación estándar de la respuesta de los blancos. Los valores (μ g/L) para la fracción disuelta fueron los siguientes: Pb=0.25, Cu=0.088, Cd=0.020, Zn=0.011 y Hg=0.037. Mientras que para la fracción suspendida los valores de límite de detección (μ g/L) fueron: Pb=0.11, Cu=0.046, Cd=0.011, Zn=0.010 y Hg=0.044.

Material certificado	Metal	Promedio encontrado	Promedio certificado	Coeficiente de variación encontrado (%)
Dorm-2 ^a	Cu	2.51 ± 0.28	$\textbf{2.34} \pm \textbf{0.16}$	11.15
	Zn	23.56 ± 2.07	25.20 ± 2.30	8.75
	Pb	0.064 ± 0.007	0.065 ± 0.007	12.24
	Cd	0.045 ± 0.002	0.043 ± 0.008	4.76
	Hg	$\textbf{4.58} \pm \textbf{0.16}$	4.64 ± 0.26	3.46
IAEA-392 ^b	Cu	22.56 ± 1.53	$\textbf{22.10} \pm \textbf{2.40}$	6.78
	Zn	107.48 ± 5.24	117.00 ± 5.00	4.88
	Pb	$\textbf{0.77} \pm \textbf{0.06}$	$\textbf{0.73} \pm \textbf{0.14}$	8.09
	Cd	0.01 ± 0.001	0.01 ± 0.001	11.70
	Hg	< LD ^c	< LD ^c	-
IAEA-393 ^d	Cu	13.52 ± 1.93	12.40 ± 0.80	14.26
	Zn	138.42 ± 2.73	141.00 ± 9.00	1.97
	Pb	166.06 ± 13.80	163.00 ± 8.60	8.31
	Cd	190.80 ± 20.06	197.00 ± 13.00	10.52
	Hg	10.44 ± 0.40	10.80 ± 2.54	3.83

Tabla 8. Concentración de los metales analizados en los materiales de referencia biológicos (μ g/g \pm DE).

a. Músculo de pez perro.

b. Biomasa de microalga con niveles naturales de metales pesados.
c. Inferior al límite de detección.

d. Biomasa de microalga con niveles altos de metales pesados.

Material certificado	Extracción	Metal	Promedio encontrado	Promedio certificado	Coeficiente de variación encontrado (%)
1646 a ^a	Secuencial	Cu	8.92 ± 0.43	10.01 ± 0.34	4.79
		Zn	54.53 ± 1.62	48.90 ± 1.60	2.97
		Pb	12.01 ± 1.60	11.70 ± 1.20	13.34
		Cd	< LD ^c	< LD ^c	-
		Hg	< LD ^c	< LD ^c	-
	Total	Cu	$\textbf{9.43}\pm\textbf{0.55}$	10.01 ± 0.34	5.88
		Zn	$\textbf{46.59} \pm \textbf{2.11}$	48.90 ± 1.60	4.53
		Pb	12.17 ± 1.47	11.70 ± 1.20	12.08
		Cd	< LD ^c	< LD ^c	-
		Hg	< LD ^c	< LD ^c	-
IAEA-356 ^b	Secuencial	Cu	352.21 ± 10.42	365.00 ± 12.00	2.96
		Zn	913.94 ± 24.09	977.00 ± 41.50	2.64
		Pb	332.01 ± 24.72	347.00 ± 32.00	7.45
		Cd	4.31 ± 0.02	$\textbf{4.47} \pm \textbf{0.22}$	0.56
		Hg	6.56 ± 0.49	7.62 ± 0.62	7.50
	Total	Cu	397.20 ± 31.83	365.00 ± 12.00	8.01
		Zn	975.97 ± 12.73	977.00 ± 41.50	1.30
		Pb	361.46 ± 30.02	347.00 ± 32.00	8.31
		Cd	4.62 ± 0.58	4.47 ± 0.22	12.60
		Hg	7.78 ± 0.55	7.62 ± 0.62	7.11

Tabla 9. Concentración de los metales analizados en los materiales de referencia de sedimentos (μ g/g \pm DE).

a. Sedimento de estuario.

b. Sedimento marino.

c. Inferior al límite de detección.

Metal —		Metal			
	FI	FII	FIII	FIV	total
AI (μg/g)	-	-	-	-	1.66
Cd (μg/g)	0.015	0.042	0.013	0.027	0.097
Cu (μg/g)	0.010	0.028	0.024	0.028	0.093
Hg (ng/g)	0.013	0.017	0.010	0.013	0.028
Pb (μg/g)	0.190	0.159	0.129	0.177	0.262
Zn (μg/g)	0.022	0.082	0.017	0.038	0.092

Tabla 10. Límites de detección en la cuantificación de metales en las fracciones geoquímicas y contenido total.

En la cuantificación de metales en las muestras de agua se adicionó una cantidad de estándar conocida para determinar la exactitud del método de cuantificación. Los porcentajes de recuperación para la fase disuelta fueron: Cd=82.6, Cu=96.9, Hg=91.8, Pb=100.7 y Zn=110.0. Mientras que para la fase suspendida, los porcentajes fueron: Cd=94.7, Cu=94.4, Hg=91.3, Pb=96.3 y cuantificación. Los porcentajes de recuperación para la fase disuelta fueron: Cd=82.6, Cu=96.9, Hg=91.8, Pb=100.7 y Zn=110.0. Mientras que para la fase suspendida, los porcentajes fueron: Cd=94.7, Cu=94.4, Hg=91.3, Pb=96.3 y Zn=103.3. Los límites de detección en la cuantificación de metales en las muestras de agua se calcularon al multiplicar por 3.28 la desviación estándar de la respuesta de los blancos. Los valores (μ g/L) para la fracción disuelta fueron los siguientes: Pb=0.25, Cu=0.088, Cd=0.020, Zn=0.011 y Hg=0.037. Mientras que para la fracción suspendida los valores de límite de detección (μ g/L) fueron: Pb=0.11, Cu=0.046, Cd=0.011, Zn=0.010 y Hg=0.044.

7.13. Análisis de datos

7.13.1. Factor de enriquecimiento

Para estimar el contenido en exceso de los metales analizados en los sedimentos superficiales en relación a su abundancia promedio en la corteza terrestre, se calcularon los factores de enriquecimiento (FE) para cada metal de acuerdo a Sinex y Wright (1988) y Grant y Middleton (1990) usando la fórmula descrita en el apartado 2.2.2 (página 10). Los valores de referencia fueron los siguientes (μ g/g): Al=69 300, Cd=0.2, Cu=32, Pb=16 y Zn=127. En el caso del Hg, la concentración de referencia es 0.08 μ g/g y fue tomado de Turekian y Wedepohl (1961).

7.13.2. Grado de piritización del metal (GPM)

Para cuantificar la cantidad de metal que está siendo incorporada desde la fase reactiva a la fracción de piritas, se calculó el grado de piritización de cada

[Metal en la fracción de piritas] GPM (%) = ______ X 100 [Metal en la fracción de piritas] + [Metal en la fracción reactiva] metal (GPM), como porcentaje, de acuerdo a Huerta-Díaz y Morse (1990) como

7.13.3. Factor de bioconcentración

sigue:

Para estimar la cantidad del metal que está siendo concentrada por organismos bivalvos a partir del sedimento, se calcularon los factores de bioconcentración de los metales analizados en las macroalgas, los mangles, los moluscos bivalvos y los tejidos de peces. El factor de bioconcentración (FBC) se define como la relación entre la concentración de metal en un organismo biomonitor y la concentración biodisponible del metal en el sedimento asociado al mismo o bien respecto a la concentración del metal en el agua (Szefer, 1998; Mackay, y Fraser, 2000; McGeer, 2002). Se calculó como sigue:

Concentración de M en el tejido del organismo (µg/g)

Concentración de M biodisponible en el sedimento o total en el agua (μ g/g)

7.13.4. Factor de biomagnificación

FBC=-

Se calculó el factor de biomagnificación (FBM) de los metales analizados en niveles tróficos consecutivos, como una medida de la transferencia de estos contaminantes en los estratos de la trama trófica, de la siguiente manera (Szefer, 1998; Gray, 2002):

FBM= Concentración de M en el organismo depredador (μg/g) Concentración de M en el organismo presa (μg/g)

7.14. Análisis estadístico

En todas las pruebas estadísticas se utilizó el paquete computacional Statistica (StatSoft, 1996). Se hicieron pruebas de normalidad y la prueba de homogeneidad de varianza a los datos de metales en las muestras biológicas, de aguas y de sedimentos, además de los datos de granulometría, contenido de carbono orgánico y contenido de carbonatos en los sedimentos. Para ello, se utilizó la estadística de Kolmogorov-Smirnov y la prueba de Bartlett, respectivamente. Los datos químicos y físicos en los sedimentos superficiales como los contenidos de metales en las fases disuelta y suspendida del agua resultaron con un comportamiento normal (p>0.05), por lo que se utilizaron pruebas paramétricas en su análisis estadístico. En contraste, las concentraciones de metales en las muestras biológicas resultaron con comportamiento no normal (p<0.05), por lo que se utilizaron pruebas no paramétricas para su análisis (Zar, 1984).

Para probar diferencias entre las concentraciones medias de los metales en las de agua y de sedimentos, se hizo un análisis de varianza (ANOVA) y la prueba de comparación múltiple de medias de Tukey. Además, se hicieron pruebas de correlación de Pearson entre los metales en los diferentes tejidos y en los sedimentos para detectar asociaciones entre las diferentes características químicas y físicas estudiadas. Además, a través de técnicas de clasificación y ordenación multivariadas por grupos, se determinó el comportamiento de las propiedades físicas y químicas de los sedimentos y de los metales en las muestras de agua. Se utilizó el Análisis de Componentes Principales (ACP) para determinar los factores que explican el comportamiento de las propiedades físicas y químicas de los sedimentos superficiales. Además, se hizo un análisis de similitud a través de un análisis de conglomerados, para que a través del respectivo dendrograma, analizar las tendencias y asociación entre estas diferentes propiedades de los sedimentos (Zar, 1984).

Los factores de enriquecimiento (FE) obtenidos fueron comparados con el valor de referencia (EF=1), que producen las concentraciones naturales de metales en los sedimentos superficiales, a través de pruebas de t-Student pareadas (Zar, 1984). Con ello se determinó si los sedimentos están o no enriquecidos significativamente de los metales analizados en los sitios del sistema lagunar.

Para analizar el comportamiento de los metales en los estratos de la trama trófica, se utilizó la prueba de análisis de varianza no paramétrico de Kruskal-Wallis y la prueba de Student-Newman-Keuls para detectar diferencias de concentración entre tejidos y los estratos de la trama (Glantz, 2002).

Para los datos de isótopos estables, se hicieron las pruebas de normalidad y homogeneidad de varianza. Aunque la prueba de Kolmogorov-Smirnov mostró normalidad, la prueba de Bartlett mostró que la varianza no fue homogénea. Así, se utilizó la prueba de Kruskal-Wallis y la prueba de Student-Newman-Keuls (Glantz, 2002) para detectar diferencias en los niveles de isótopos estables entre los diferentes grupos de organismos colectados. Se hizo un análisis de regresión para determinar las correlaciones entre los niveles de δ^{13} C y los niveles de δ^{15} N en el sedimento, el material suspendido y los diferentes organismos. Se realizó un análisis jerárquico de grupos para los valores de los isótopos estables, utilizando una distancia de asociación completa

y para el agrupamiento la distancia *City-Block-Manhattan*, con el propósito de obtener las relaciones entre los diferentes componentes de la trama trófica (StatSoft, 1996).

Para determinar la transferencia de metales en la trama trófica, se hicieron las pruebas de normalidad y homogeneidad de varianza. Los resultados mostraron que no había normalidad en los datos y que la varianza no fue homogénea. Así, se utilizó la prueba de Kruskal-Wallis y la prueba de Student-Newman-Keuls (Glantz, 2002) para detectar diferencias en los niveles de metales pesados entre los diferentes grupos de organismos.

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1. Características físicas y químicas de los sedimentos superficiales

8.1.1. Tamaño de partícula, y contenidos de carbonatos y de carbono orgánico

Las propiedades físicas y químicas (granulometría, carbonatos, carbono orgánico y las concentraciones de metales pesados) en los sedimentos superficiales se presentan en la Tabla 11, mientras que en el Anexo I (Tablas I-1 y I-2) se presenta un resumen estadístico de dichas propiedades. No se detectaron diferencias significativas (p>0.05) en los porcentajes de arenas de los sedimentos de los 4 sitios durante los muestreos de abril-marzo y de agosto-septiembre, siendo los intervalos encontrados los siguientes (%), respectivamente en cada muestreo: sitio A, 7.9-11.8 y 6.3-10.0; sitio B, 8.8-12.3 y 8.0-12.3; sitio C, 8.4-12.7 y 7.0-11.6; y sitio D, 7.8-12.7 y 7.5-13.1. Los porcentajes significativamente mayores (p<0.05) de limos se encontraron en el sitio B durante el primer muestreo, siendo similares en el resto de los sitios durante los dos muestreos; los intervalos fueron los siguientes (%), respectivamente en cada muestreo: sitio A, 36.2-47.3 y 32.4-38.9; sitio B, 49.0-55.8 y 33.0-45.8; sitio C, 24.2-45.3 y 29.4-42.2; y sitio D, 20.6-40.6 y 35.2-42.3. En cuanto a las arcillas, el porcentaje promedio significativamente menor (p<0.05) se encontró en el sitio B durante el muestreo de marzo-abril, mientras que en los demás casos los porcentajes fueron similares; los intervalos fueron los siguientes (%), respectivamente en cada muestreo: sitio A, 41.3-55.8 y 51.3-59.5; sitio B, 33.5-40.2 y 45.2-56.7; sitio C, 45.5-63.0 y 50.6-59.4; y sitio D, 46.7-68.0 y 44.4-57.3. Considerando estos porcentajes de arenas, limos y arcillas la clasificación textural de los sedimentos es arcillas-limosas en todos los casos. Soto-Jiménez (1998) reportó porcentajes similares de los tres componentes en sedimentos del sistema lagunar obtenidos de sitios comunes a este estudio.

Respecto al contenido de carbonatos, los intervalos de porcentajes encontrados en los dos muestreos fueron amplios en los cuatro sitios, lo que se tradujo en porcentajes del coeficiente de variación altos (intervalo de 23.2-60.9%). El sitio A mostró los niveles significativamente (p<0.05) mas bajos de carbonatos

Muestreo		Sitio A	Sitio B	Sitio C	Sitio D
Marzo-	Arenas (%)	$9.9^{a} \pm 1.7$	$10.5^{a} \pm 1.4$	$10.00^{a} \pm 1.5$	$9.6^{a} \pm 2.2$
Abril	Limos (%)	$41.6^{ab} \pm 5.2$	$53.3^{b} \pm 3.0$	$31.4^{a} \pm 7.3$	$34.4^{a} \pm 8.0$
	Arcillas (%)	$48.4^{b} \pm 6.8$	$36.2^{a} \pm 3.1$	$58.6^{b} \pm 6.6$	$56.0^{b} \pm 7.8$
	C Org (%)	$4.3^{ab} \pm 3.1$	$6.4^{b} \pm 3.0$	$5.3^{ab} \pm 3.6$	$5.4^{ab} \pm 1.6$
	CaCO ₃ (%)	$5.0^{a} \pm 1.6$	$8.5^{ab} \pm 4.9$	$7.8^{ab} \pm 3.0$	$9.2^{b} \pm 5.0$
	Cd (µg/g)	$3.2^{a} \pm 0.04$	$3.2^{a} \pm 0.08$	$3.3^{a} \pm 0.02$	$3.1^{a} \pm 0.08$
	Cu (μg/g)	$33.7^{a} \pm 5.1$	$35.0^{ab} \pm 4.80$	$35.8^{ab} \pm 7.0$	$31.9^{a} \pm 0.59$
	Hg (μg/g)	$0.24^{ab} \pm 0.03$	$0.27^{b} \pm 0.04$	$0.20^{a} \pm 0.01$	$0.24^{ab} \pm 0.04$
	Pb (μg/g)	51.1 ^a ± 6.8	$51.6^{a} \pm 5.7$	$52.6^{a} \pm 6.0$	$54.0^{a} \pm 10.2$
	Zn (μg/g)	$218^{a} \pm 22.2$	$275^{ab} \pm 27.2$	283 ^{ab} ± 38.1	$218^{a} \pm 54.5$
	AI (%)	$4.7^{ab} \pm 0.88$	$4.1^{a} \pm 0.3$	$4.5^{a} \pm 0.66$	$6.1^{b} \pm 0.51$
Agosto-	Arenas (%)	7.7 ^a ±1.4	$10.0^{a} \pm 1.6$	$9.5^{a} \pm 2.2$	$9.6^{a} \pm 2.2$
Septiembre	Limos (%)	$36.8^{a} \pm 2.8$	$39.8^{a} \pm 5.5$	$35.2^{a} \pm 5.9$	$39.4^{b} \pm 2.7$
	Arcillas (%)	$51.5^{b} \pm 3.4$	$50.2^{b} \pm 4.5$	$55.4^{b} \pm 4.0$	$50.9^{b} \pm 4.7$
	C Org (%)	$6.2^{b} \pm 1.7$	$5.8^{b} \pm 0.77$	$5.6^{b} \pm 2.7$	$3.2^{a} \pm 0.15$
	CaCO ₃ (%)	5.3 ^{ab} ± 1.23	$7.3^{ab} \pm 4.0$	$5.3^{ab} \pm 1.4$	$4.9^{a} \pm 3.0$
	Cd (µg/g)	$3.1^{a} \pm 0.12$	$3.3^{a} \pm 0.09$	$3.1^{a} \pm 0.10$	$3.2^{a} \pm 0.15$
	Cu (μg/g)	$33.9^{a} \pm 4.2$	40.1 ^{ab} ± 3.9	$45.0^{b} \pm 4.9$	$32.8^{a} \pm 7.9$
	Hg (μg/g)	$0.43^{\circ} \pm 0.03$	$0.44^{cd} \pm 0.02$	$0.50^{d} \pm 0.05$	$0.45^{cd} \pm 0.02$
	Pb (μg/g)	$51.8^{a} \pm 7.7$	$49.6^{a} \pm 9.2$	$51.3^{a} \pm 7.4$	$50.2^{a} \pm 5.0$
	Zn (μg/g)	241 ^{ab} ± 30.4	$305^{ab} \pm 29.3$	$324^{b} \pm 75.4$	$245^{ab} \pm 67.5$
	AI (%)	$5.1^{ab} \pm 0.80$	$4.6^{ab} \pm 0.53$	$5.0^{ab} \pm 0.8$	$5.0^{ab} \pm 1.0$

Tabla 11. Propiedades físicas y químicas (promedio ± DE) de las muestras de sedimentos superficiales durante los dos muestreos en los sitios de estudio del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán¹.

¹ Diferente superíndice de los promedios por fila en la misma propiedad, indica diferencia significativa (p<0.05).

en ambos muestreos (5.0 y 5.3%, respectivamente), mientras que en los sitios C y D esto se presentó solo en el muestreo de agosto-septiembre (5.3 y 4.9%, respectivamente). En contraste, los porcentajes significativamente mayores (p<0.05) de carbonatos se presentaron en el sitio D en el muestreo de marzo-abril (9.2%) y aunque no hubo diferencias estadísticas, existen niveles mayores en los sitios B durante los dos muestreos (8.5 y 7.3%, respectivamente) y en el sitio C durante ese primer muestreo (7.9%). La presencia de carbonatos está relacionado con restos calcáreos de diversos animales (por ejemplo conchas de bivalvos y esqueletos de peces) que con el intemperismo son incorporados a los sedimentos (Morse y Mankenzie, 1990). Estos valores son, en general, mayores a los previamente encontrados por Soto-Jiménez y Páez-Osuna (2001a; 2001b) en sedimentos superficiales del sistema lagunar, debido a biomineralización relacionada directamente con las grandes cantidades de ostiones y mejillones presentes en los márgenes de los sitios de estudio.

En cuanto al contenido de carbono orgánico, los niveles significativamente menores se presentaron en los sitios A (4.3% durante el primer muestreo y 2.8% durante el segundo), mientras que los niveles mayores (p<0.05) se presentaron en el sitio B durante los dos muestreos (6.4 y 5.9%, respectivamente) y en los sitios A y C durante el segundo muestreo (6.2 y 5.6%, respectivamente). Estos altos porcentajes de carbono orgánico explican las características de color negro de los sedimentos y su olor penetrante a H_2S , encontradas en la mayoría de los sedimentos recolectados, las cuales son típicas en ambientes con bajo o nulo contenido de oxígeno. Comparando los porcentajes encontrados con valores previamente reportados en sedimentos superficiales del sistema lagunar, se observa que en general, éstos son mayores (entre 2.2 y 4.2 veces) a los encontrados por Soto-Jiménez (1998). Esto es indicativo de descargas de materia orgánica en esta zona de sistema lagunar, posiblemente relacionadas con la granja camaronícola y en menor medida a aportes en otras zonas del sistema, que por las condiciones de la hidrodinámica (Montaño-Ley et al., 2000), la materia orgánica es distribuida en zonas lejanas de la descarga. Los efluentes de granjas camaronícolas son constantes en los sistemas costeros advacentes, ya que la fertilización rutinaria y la adición excesiva de alimento que se realizan en los estanques de cultivo provocan problemas de calidad del agua, que frecuentemente son resueltos con recambios de agua (Páez-Osuna et al., 1997). En las áreas adyacentes al sistema lagunar de Urías ha habído un crecimiento drástico en la superficie de cultivo de camarón, pasándo de 45 Ha en 1996 a 300 Ha 2004 (Cardoso-Mohedano, 2004). Sin embargo, en los sistemas lagunares donde predominan los bosques de manglares, como es el caso de los sitios de este trabajo, éstos aportan gran cantidad de materia orgánica a través de su hojarasca siendo parte fundamental de la cadena trófica del detritus (Whittaker y Likens, 1975; Flores-Verdugo et al., 1992). En contraste, los niveles de carbono orgánico en sedimentos predominatemente arenosos de sitios de la Bahía de Mazatlán, adyacentes al Estero de Urías, fueron significativamente menores (intervalo de 0.1 a 1.2%) a lo encontrados en este estudio (Green-Ruíz et al., 2006). Así mismo, Frías-Espericueta et al. (2004) reportan un intervalo de carbono orgánico bajo (0.34-2.44%) en sedimentos superficiales del sistema lagunar El Huizache-Caimanero en el que no existen manglares pero que el aporte del Río Presidio y las actividades de pesca han contribuido a elevar los porcentajes en ciertos puntos de la laguna.

8.1.2. Concentraciones totales de metales pesados

Los resultados de los análisis de los metales totales en los sedimentos superficiales obtenidos en los 4 sitios del sistema lagunar se presentan en la Tabla 11, y se describen y discuten a continuación. Además, se comparan con los encontrados en otros sistemas costeros de México y del mundo (Tablas 12 y 13, respectivamente).

8.1.2.1. Cadmio

Las concentraciones de cadmio en los cuatro sitios de muestreo no varió significativamente (p>0.05) durante los dos muestreos, resultando un intervalo de 3.0 a 3.4 μ g/g, además de que se obtuvieron desviaciones estándar bajas (<0.15 μ g/g) y bajos porcentajes de coeficientes de variación (intervalo de 0.50-4.7%).

Sistema costero	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn	AI
Laguna Chautengo, Oax ¹	2.4	35.0	_		92.0	_
Laguna Ceuta, Sin ²	1.8	9.0	—	13.0	27.0	—
Laguna Altata-Ensenada del Pabellón, Sin ³	0.5	29.0	—	121.0	80.0	4.6
Laguna de Chiricahueto, Sin ⁴	1.6	63.0	—	22.0	140.0	3.8
Laguna de Ohuira y Topolobampo, Sin⁵	2.8	8.5	—	53.1	61.6	4.9
Bahía La Paz, BCS ⁶	3.5	9.0	0.02	53.0	45.0	7.0
Area adyacente Bahía de Guaymas, Son ^{7,8}	1.5-2.5	6.0-9.0	0.09-0.11	20.5-33.5	17.0-39.4	2.2-7.1
Bahía de Guaymas, Son ^{5,9}	4.1	53.0	1.0	66.0	163.0	7.0
Laguna Huizache-Caimanero, Sin ¹⁰	0.10-0.92	6.4-21.8	_	21.7-68.9	35.6-108.3	
Area adyacente Estero de Urías, Maz, Sin ⁵	3.2	6.0	—	64.0	82.0	6.9
Estero de Urías, Mazatlán, Sin ¹¹	<ld-1.5< td=""><td>10.0-17.0</td><td>_</td><td>22.5-26.0</td><td>59.6-93.6</td><td></td></ld-1.5<>	10.0-17.0	_	22.5-26.0	59.6-93.6	
Estero de Urías, Mazatlán, Sin ¹²	0.9-1.0	24.1-35.7	_	37.4-58.6	84.3-133.0	2.9-4.1
Estero de Urías, Mazatlán, Sin (este estudio)	3.08-3.33	31.9-45.0	0.20-0.50	49.6-54.0	217.8-323.5	4.09-6.14

Tabla 12. Concentraciones promedio o intervalos de metales en sedimentos de diversas regiones de México (µg/g excepto Al en %).

¹Páez-Osuna *et al.* (1984); ²Osuna-López (1981); ³Green-Ruíz y Páez-Osuna (2001); ⁴Soto-Jiménez *et al.* (2003); ⁵Green-Ruíz (2000); ⁶Kot *et al.* (1999); ⁷García-Rico *et al.* (2003); ⁸García-Rico *et al.* (2006); ⁹Green-Ruíz *et al.* (2005); ¹⁰Frías-Espericueta *et al.* (2004); ¹¹Osuna-López *et al.* (1986); ¹²Soto-Jiménez (1998).

Sistema costero	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn	AI
Laguna de Venecia, Italia ¹	0.20-70.2		<ld-48.4< td=""><td>38.0-929</td><td>113-8295</td><td></td></ld-48.4<>	38.0-929	113-8295	
Bahía de Seine, Francia ²	_	2400	_	175	830	_
Noreste del Golfo de Cadíz, España ³	_	53.0-84.0	_	23.0-43.0	200-250	6.7-7.9
Estuario Daugava, Mar Báltico ⁴	0.60-7.0	31.0-659		25.0-268	109-1990	0.26-7.7
Estuario Hong Kong, China ⁵	_	7.1-63.0	_	27.0-72.0	32.3-210.0	_
Estuario Río Perla, Mar del Sur, China ⁶	_	2.5-47.5	_	2.50-57.5	20.0-150	0-50-7.0
Bahía Xiamen y áreas adyacentes, China ⁷	0.11-1.01	18.5-97.2	—	44.9-59.8	65.0-223	
Bahía Masan, Corea del Sur ⁸	0.10-7.5	13.5-90.7	—	13.0-82.2	80.0-379	—
Bahía Guanabara, Brasil ⁹	_	39.0-45.0	0.20-0.41	_	150.0-360.0	_
Bahía Blanca, Argentina ¹⁰	0.15-2.23	5.9-18.1	_	8.5-19.8	25.8-60.2	
Bahía Montego, Jamaica ¹¹	<ld-10.0< td=""><td>3.5-73.6</td><td>0.17-0.30</td><td>6.4-185.0</td><td>7.9-147.0</td><td>_</td></ld-10.0<>	3.5-73.6	0.17-0.30	6.4-185.0	7.9-147.0	_
Estero de Urías, Mazatlán, Sin (este estudio)	3.08-3.33	31.9-45.0	0.20-0.50	49.6-54.0	217.8-323.5	4.09-6.14

Tabla 13. Concentraciones promedio o intervalos de metales en sedimentos de diversas regiones del mundo (µg/g excepto Al en %).

¹Belluci *et al.* (2002); ²Caplat *et al.* (2005) ; ³Gonzalez *et al.* (2007); ⁴Yurkovskis y Poikāne (2008); ⁵Liu *et al.* (2003); ⁶Ip *et al.* (2007); ⁷Zhang *et al.* (2007); ⁸Hyun *et al.* (2007); ⁹Machado *et al.* (2002a); ¹⁰Marcovecchio y Ferrer (2005); ¹¹Jaffé *et al.* (2003).

Las concentraciones promedio por sitio fueron, en los muestreos de marzo-abril y de agosto-septiembre respectivamente (μ g/g): sitio A, 3.3 ± 0.04 y 3.1 ± 0.12; sitio B, 3.2 ± 0.08 y 3.3 ± 0.09; sitio C, 3.3 ± 0.02 y 3.1 ± 0.10; y sitio D, 3.1 ± 0.08 y 3.2 ± 0.15.

Estos niveles de Cd son en promedio, 15.5 veces mayores a los considerados como naturales en rocas superficiales expuestas (Martin y Meybeck, 1979) aunque otros autores consideran que los valores naturales pueden llegar hasta 1.0 µg/g (Belluci et al., 2002), lo que implica 3.1 veces mayores a los encontrados en este estudio. Sin embargo, según el criterio de Prater y Anderson (1977) las concentraciones totales de Cd >3.0 μ g/g corresponden a sedimentos altamente contaminados y pueden ser originadas por aportes antropogénicos principalmente por descargas relacionadas con las industrias del acero, de baterías, de fertilizantes, de plásticos y la petroquímica. A pesar de esto, Long y Morgan (1990) reportan que los efectos de rango bajo (concentración de un metal en el sedimento arriba de la cual raramente se presentan los efectos tóxicos en las especies utilizadas para la evaluación toxicológica) ocurren a concentraciones de 1.2 µg/g mientras que los efectos de rango medio (concentración de un metal en el sedimento arriba de la cual siempre o casi siempre se presentan los efectos tóxicos) ocurren a concentraciones de 9.8 µg/g. Esto implica una contaminación moderada que puede aumentar si no se toman medidas pertinentes para controlar las descargas en el sistema lagunar.

Por otro lado, estas concentraciones representan 2 veces o más a las previamente encontradas en sedimentos superficiales del sistema lagunar obtenidos en 1994 (Tabla 12) (Soto-Jiménez, 1998; Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001a; 2001b), lo que es indicativo de un proceso de redistribución y acumulación de Cd en los sedimentos superficiales, por la deposición del metal que es continuamente descargado a la columna de agua por fuentes antropogénicas y por el intemperismo. Entre las fuentes antropogénicas posibles se encuentran el uso de diversos tipos de acero en las flotas pesqueras y en la producción de embarcaciones, y el uso de derivados de la petroquímica (Soto-Jiménez, 1998). Sin embargo, se ha demostrado una asociación entre los niveles de nutrientes

inorgánicos con la distribución vertical de Cd, lo que sugiere que el ciclo biogeoquímico de este metal en los océanos está controlado por procesos relacionados con el ciclo de la materia orgánica (Bruland *et al.*, 1994). Sañudo-Wilhelmy y Flegal (1991; 1996) estimaron que el 99% del Cd presente en aguas superficiales de la frontera California (EU)-México (BCN) está relacionado con procesos físicos como las surgencias y la advección. Segovia-Zavala *et al.* (1998) reportaron que los niveles de Cd en una zona de surgencia del Golfo de California se relacionaron con la biomasa fitoplanctónica y los nutrientes, lo que indica que las concentraciones de Cd se relacionan con procesos naturales y solo una mínima cantidad con fuentes antropogénicas. Green-Ruíz (2000) detectó niveles de Cd comparables a los de este estudio en sedimentos de áreas adyacentes al Estero de Urías y en un núcleo dentro del sistema lagunar, lo que indica que el metal fue resuspendido y distribuido al interior del sistema lagunar por procesos hidrológicos.

Comparando las resultados de Cd encontrados en este estudio con los reportados en sedimentos superficiales de otros sistemas lagunares (Tabla 12), tenemos que las concentraciones aquí encontradas son de 3.6 a 33.3 veces mayores a las encontradas en el sistema lagunar Huizache-Caimanero (Frías-Espericueta *et al.*, 2004), pero entre 1.3 y 6.6 veces mayores a las encontradas en lagunas costeras del estado de Sonora (Garcia-Rico et al., 2003), y en ambos sistemas son escasos los bosques de mangle. Alrededor de la Bahía de Guaymas, se desarrollan actividades antropogénicas similares a las que se desarrollan en el Puerto de Mazatlán y es de notar que la concentración promedio reportada en sedimentos de una zona predominantemente turística de Guaymas es 2/3 la encontrada en este estudio (2.2 μ g/g), por lo que los niveles de Cd en ambos casos podrían estar asociados a la actividad portuaria y de pesca. En este sentido, al estudiar sedimentos superficiales de la zona industrial, portuaria y de descargas municipales de la Bahía de Guaymas, Green-Ruíz (2000) reporta un intervalo de 2.3 a 6.4 μ g/g de Cd y Méndez *et al.* (2004) de 0.4 a 5.1 μ g/g; lo que soporta la idea de que estas actividades han impactado los niveles de Cd en los dos puertos. Asímismo, Shumilin et al. (2001) encontraron niveles promedio similares de este metal a los de este estudio, en sedimentos superficiales de la laguna de La Paz (BCS), aunque estos se atribuyen al intemperismo de minerales fosfatados abundantes en la región, lo que sugiere estudios mineralógicos en el Puerto de Mazatlán que permitan conocer si estos minerales son abundantes o no en la región, y si están relacionados con el enriquecimiento de Cd.

Las concentraciones de Cd encontradas en este estudio son inferiores a las reportadas en varios sitios de diversas regiones del mundo, pero mas notoriamente respecto a los encontrados en la Bahía de Montengo, Jamaica (Jaffé *et al.*, 2003) y en la Laguna de Venecia (Bellucci *et al.*, 2002) en 3 y 21 órdenes de magnitud en relación a la concentración mayor, respectivamente (Tabla 13). Sin embargo, son mayores a las encontradas en algunos sistemas costeros de México (Tabla 12)

8.1.2.2. Cobre

El intervalo de cobre detectado en los cuatro sitios de muestreo fue de 31.90 a 44.95 μ g/g, con los promedios significativamente menores (p<0.05) en los sitios A y D durante los dos muestreos, mientras que los significativamente mayores (p<0.05) se detectaron en el sitio C del muestreo de agosto-septiembre. Asímismo, se observan valores mayores en el sitio B durante los dos muestreos y en el sitio C durante el muestreo de marzo-abril aunque no se detectaron diferencias significativas (p>0.05) entre ellos. Los intervalos observados en los sitios fueron amplios por lo que se obtuvieron desviaciones estándar altas con un intervalo del porcentaje del coeficiente de variación de 1.85-24.07%. No existe una tendencia entre los muestreos en la variación de Cu en los sitios de estudio. Las concentraciones promedio por sitio fueron, en los muestreos de marzo-abril y de agosto-septiembre respectivamente (μ g/g): sitio A, 33.7 ± 5.1 y 33.9 ± 4.2; sitio B, 35.0 ± 4.8 y 40.1 ± 3.9; sitio C, 35.8 ± 7.0 y 44.9 ± 4.9; y sitio D, 31.9 ± 0.59 y 32.8 ± 7.9 (Tabla 11).

Comparando con lo encontrado en otros sistemas costeros de México (Tabla 12), Soto-Jiménez y Páez-Osuna (2001a; 2001b) encontraron concentraciones similares y ligeramente mayores de Cu en sedimentos superficiales de diferentes sitios del sistema lagunar, pero particularmente en los sitios de este estudio las concentraciones son ligeramente menores aunque con variaciones mayores. Las concentraciones son similares a las observadas por Green-Ruíz (2000) en las capas superficiales de un núcleo en el Estero de Urías, lo que indica que se han mantenido en menor grado los aportes de Cu al sistema lagunar por descargas de las industrias de procesado y enlatado de productos marinos, y de la planta termoeléctrica (Soto-Jiménez, 1998). Las concentraciones encontradas en este estudio se encuentran dentro de los efectos de rango bajo para Cu (34.0 μ g/g) reportados por Long y Morgan (1990) y muy por debajo de los efectos de rango medio (270 μ g/g), por lo que a partir de este criterio estos niveles no son de riesgo para la biota.

Méndez *et al.* (2004) encontraron un intervalo de 18.9 a 339 μ g/g en sedimentos superficiales de la zona impactada por diferentes actividades antropogénicas de la Bahía de Guaymas, donde los niveles mayores estuvieron asociados al sitio de descarga de desechos municipales sin tratar y a los minerales mas finos presentes en el sedimento. En cambio, Garcia-Rico *et al.* (2003) encontraron concentraciones entre 6.0 y 9.0 μ g/g de Cu en sedimentos de un área alejada de actividades industriales, portuarias y sin descargas municipales de la Bahía de Guaymas, indicando que las descargas municipales son una fuente importante de Cu.

Frías-Espericueta *et al.* (2004) encontraron niveles de Cu entre 6.4 y 24.1 μ g/g en sedimentos de la laguna Huizache-Caimanero, asumiendo que las concentraciones elevadas están asociadas al uso de fungicidas metálicos en la agricultura de vegetales y que son descargados al sistema a través del Río Presidio. Garcia-Rico *et al.* (2003) encontraron un intervalo de 1.5-27 μ g/g en sedimentos de lagunas costeras de Sonora, asociados mayormente a aportes terrígenos.

El intervalo de concentración de Cu obtenido en el presente estudio fue mayor a los encontrados en la mayoría de los sistemas costeros de México, comparable con el de la Bahía Guanabara en Brasil (Machado *et al.*, 2002a) y del Estuario Río Perla en China (Ip *et al.*, 2007), y menores a las reportadas en la

Bahía de Seine en Francia (Caplat *et al.*, 2005), el estuario Daugava del Mar Báltico(Yurkovskis y Poikāne, 2008), el estuario de Hong Kong (Liu *et al.*, 2003), la Bahía Montego Jamaica (Jaffé *et al.*, 2003), la Laguna de Chiricahueto (Soto-Jiménez *et al.*, 2003) y en la Bahía de Guaymas (Green-Ruíz, 2000) (Tablas 12 y 13). Sin embargo, el intervalo es aproximadamente 3 veces mayor al primer reporte en el Estero de Urías (Osuna-López *et al.*, 1986) y ligeramente mayor al posteriormente reportado en el mismo estero por Soto-Jiménez (1998), indicativo de que hay un proceso de acumulación del metal por descargas de actividades antropogénicas, posiblemente relacionadas con las industrias procesadoras de alimentos y el uso de pinturas en las embarcaciones.

8.1.2.3. Mercurio

Se observa una variación entre los muestreos en las concentraciones promedio de mercurio (Tabla 11), ya que las significativamente mayores (p<0.05) se encontraron durante el de agosto-septiembre, con un intervalo de 0.43-0.50 μ g/g, mientras que el intervalo en el muestreo de marzo-abril fue de 0.20-0.27 μ g/g. Las concentraciones promedio por sitio fueron, en los muestreos de marzo-abril y de agosto-septiembre respectivamente (μ g/g): sitio A, 0.24 ± 0.03 y 0.43 ± 0.03; sitio B, 0.27 ± 0.04 y 0.44 ± 0.02; sitio C, 0.20 ± 0.01 y 0.50 ± 0.05; y sitio D, 0.24 ± 0.04 y 0.45 ± 0.02.

Los intervalos de concentración encontrados en este estudio son intermedios respecto a las concentraciones reportadas en sedimentos de otros sistemas lagunares del Golfo de California. Kot *et al.* (1999) reportaron un intervalo de concentración de Hg de 0.01-0.05 μ g/g (promedio de 0.02) en sedimentos superficiales de la Bahía de la Paz (BC) cuya textura predominante fueron las arenas arcillosas. Un intervalo de 0.34-2.25 μ g/g (promedio=1.00) de Hg fue reportado por Green-Ruíz *et al.* (2005) en sedimentos superficiales limosos provenientes del área industrial y portuaria de la Bahía de Guaymas, mientras que García-Rico *et al.* (2006) reportan un intervalo de 0.09-0.14 μ g/g (promedio=0.11) en sedimentos superficiales arenosos de la Bahía de Bacochibampo, una zona predominantemente turística del Puerto de Guaymas.

Kot *et al.* (1999) consideran que los niveles de Hg en sistemas costeros no contaminados fluctúan entre 0.39-1.62 µg/g, mientras que Pratter y Anderson (1977) consideran como naturales niveles <0.2 µg/g y como altamente contaminados niveles >1 µg/g. Las concentraciones encontradas en este estudio se pueden considerar de origen natural (Hg<0.50 µg/g), cuya fuente principal es la deposición atmosférica asociada con las lluvias, como se puede observar en la elevación de los niveles del metal en el muestreo de agosto-septiembre, lo cual ya ha sido previamente reportado en otros sistemas marinos (Silva *et al.*, 2003b). Sin embargo, en un estudio en la Laguna de Patos en Brasil, se demostró que el aporte de Hg por descargas domésticas no tratadas fue significativo (Mirlean *et al.*, 2003). En este trabajo no hay evidencia de que este tipo de descargas hayan elevado los niveles de Hg, pues las concentraciones aún están de los niveles considerados como naturales.

Los niveles de Hg, fueron comparables a los encontrados en la mayoría de los sistemas costeros que se presentan en las Tablas 12 y 13, aunque mayores en 25 órdenes de magnitud a los reportados en la Bahía de la Paz (Kot *et al.*, 1999) en relación a la concentración mas alta detectada. Sin embargo, los valores más altos representaron la mitad de los niveles promedio detectados en la Bahía de Guaymas (Green-Ruíz, 2000) y la centésima parte del mayor reportado en la Laguna de Venecia (Bellucci *et al.*, 2002); en este último caso los niveles elevados fueron puntualmente relacionados a una industria de producción de pinturas antiincrustantes. Frecuentemente los niveles de Hg en puertos de diferentes regiones se asocian al uso de este tipo de pinturas en los diversos tipos de embarcaciones.

Los intervalos de concentración encontrados en este estudio están por encima de los efectos de rango bajo $(0.15 \ \mu g/g)$ y los encontrados en el muestreo de agosto-septiembre están cercanos a los efectos de rango medio $(0.70 \ \mu g/g)$ (Long y Morgan, 1990). De acuerdo a estos criterios, los niveles encontrados en este estudio difícilmente pueden ser asociados a efectos adversos en organismos marinos.

8.1.2.4. Plomo

No se encontraron diferencias significativas (p>0.05) entre los promedios de Pb en los diferentes sitios de estudio durantes los dos muestreos y se obtuvo un intervalo general de 49.6 a 54.0 μ g/g, aunque con niveles ligeramente mayores en el sitio D durante los dos muestreos (Tabla 11). Las variaciones en las concentraciones fueron bajas, con valores del coeficiente de variación entre 10.0 y 18.5%. Las concentraciones promedio por sitio fueron, en los muestreos de marzo-abril y de agosto-septiembre respectivamente (μ g/g): sitio A, 51.1 ± 6.8 y 51.8 ± 7.7; sitio B, 51.6 ± 5.7 y 41.6 ± 9.2; sitio C, 52.6 ± 6.0 y 51.3 ± 7.4; y sitio D, 54.0 ± 10.2 y 50.2 ± 5.0.

Al comparar los niveles encontrados con estudios previos en sedimentos superficiales en sitios similares al de este estudio en el sistema lagunar (Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001a; 2001b), los valores en los sitios A y B son similares mientras que los encontrados en los sitios C y D son mayores. El hecho de que las concentraciones de Pb actuales sean más homogéneas implica probablemente que la hidrodinámica lo distribuye a través del sistema y éstas se pueden mantener o incrementar dependiendo de los aportes antropogénicos. Esto es acorde con las concentraciones encontradas por Green-Ruíz (2000) en muestras de áreas adyacentes y de un núcleo del Estero de Urías, ya que las concentraciones en ambos casos fueron similares entre si y con las encontradas en este estudio. Las fuentes antropogénicas posibles de Pb pueden estar relacionadas con las pinturas usadas en las flotas pesqueras, yates, embarcaciones de transportación marítima de carga y pasajeros, y a los combustibles con plomo que se utilizaron hasta los años 90. Así, la acumulación de Pb en los sedimentos ocurrió durante décadas (aproximadamente de 1960 a 1997) ya que la prohibición del uso de combustibles con plomo se completó en 1997 (Soto-Jiménez et al., 2006).

Frías-Espericueta *et al.* (2004) encontraron un intervalo de Pb de 21.7-68.9 μ g/g en el sistema lagunar Huizache-Caimanero, los cuales atribuyeron a los aportes atmosféricos por la quema de combustibles con plomo en vehículos automotores. Garcia-Rico *et al.* (2003) encontraron un intervalo de Pb de 20.5-

33.5 μ g/g en sedimentos superficiales de un área adyacente a la Bahía de Guaymas, un promedio que representa aproximadamente el 50 % de los niveles encontrados en este estudio. Sin embargo, el intervalo en sedimentos de la Bahía de Guaymas fue de 6.5 a 81 μ g/g (Méndez *et al.*, 2004), las cuales se asociaron a las descargas municipales, y cuyo valor promedio es similar al encontrado en este estudio. Esto es acorde con las similitud de actividades que se desarrollan en los dos puertos (INEGI, 2000). Así mismo, Shumilin *et al.* (2001) encontraron concentraciones de Pb similares en la laguna de La Paz, donde las actividades portuarias también son equivalentes.

Las concentraciones de Pb encontradas en este estudio son menores a las reportadas en las lagunas de Ceuta (Osuna-López, 1982), de Chiricahueto (Soto-Jiménez *et al.*, 2003) y al primer reporte en el Estero de Urías hecho por Osuna-López *et al.* (1986) (Tabla 12). El intervalo es comparable al posteriormente encontrado en el Estero de Urías por Soto-Jiménez (1998) así como a los reportados en las lagunas de Ohuira y Topolobampo, de la Bahía de La Paz, de la Bahía de Guaymas y un área adyacente al Estero de Urías (Green-Ruíz, 2000). Esto, como se señaló párrados antes, está relacionado con el uso de combustibles con plomo en México(Soto-Jiménez *et al.*, 2006). En cambio, son notoriamente menores a los reportados en la Laguna Altata-Ensenada del Pabellón (Green-Ruíz, 1996), en el estuario Daugava del Mar Báltico (Yurkovskis y Poikāne, 2008), en la Bahía Montego Jamaica (Jaffé *et al.*, 2003) y en la Laguna de Venecia (Bellucci *et al.*, 2002) (Tablas 12 y 13).

Considerando los niveles de Pb encontrados y según el criterio de Prater y Anderson (1977), los sedimentos están moderadamente contaminados con el metal y se encuentran dentro del efecto de rango bajo (46.7 μ g/g) reportado por Long y Morgan (1990) para sedimentos superficiales y muy inferiores a los efectos de rango medio (218 μ g/g), por lo que los riesgos para la biota son mínimos.

8.1.2.5. Zinc

Las concentraciones significativamente mayores (p<0.05) de Zn se detectaron en el sitio C durante el segundo muestreo, y en menor medida (p>0.05)

en los sitios B en ambos muestreos y en C durante el muestro de marzo-abril. En contraste, las concentraciones significativamente menores (p<0.05) se detectaron en los sitios A y D durante el muestreo de marzo-abril y en menor medida (p>0.05) en los mismos sitios del muestreo de agosto-septiembre. No se observa una variación que marque una tendencia entre los muestreos de Zn en los sitios de estudio. Las concentraciones promedio por sitio fueron, en los muestreos de marzo-abril y de agosto-septiembre respectivamente (μ g/g): sitio A, 218 ± 12.1 y 241 ± 30.4; sitio B, 275 ± 27.2 y 305 ± 29.3; sitio C, 283 ± 38.1 y 324 ± 75.4; y sitio D, 218 ± 54.5 y 245 ± 67.5.

Estas concentraciones están muy por encima de las previamente encontraron por Soto-Jiménez y Páez-Osuna (2001a y 2001b) en sedimentos de diversos sitios del sistema lagunar, y solo comparables a las encontradas en la zona industrializada del estero (procesamiento y enlatado de productos marinos, y planta termoeléctrica). Así mismo, estos valores son mayores a los encontrados por Green-Ruíz (2000) en sedimentos de áreas adyacentes y en un núcleo del Estero de Urías. En los sitios de estudio en común con los reportados por Soto-Jiménez (2001a y 2001b), los niveles encontrados en este estudio son mayores entre 1.6 y 3.8 veces a dichas concentraciones, por lo que se asume que los aportes por parte de las industrias mencionadas y otros han seguido provocando la acumulación en los sedimentos superficiales.

Los niveles de Zn encontrados en este estudio también son significativamente mayores a lo encontrados en sedimentos superficiales del sistema lagunar Huizache-Caimanero (intervalo de 35.6-108 μ g/g; Frías-Espericueta *et al.*, 2004), de la Laguna de La Paz (intervalo de 2.7-125 μ g/g; Shumilin *et al.*, 2001) y del área adyacente a la Bahía de Guaymas (intervalo de 17.0-39.4 μ g/g; Garcia-Rico *et al.*, 2003). En cambio, Méndez *et al.* (2004) encontraron valores similares a los de este estudio, en sedimentos de la Bahía de Guaymas donde ocurren los mayores impactos antropogénicos, mismos que fueron asociados a las descargas municipales y a la planta termoeléctrica.

El intervalo de concentración de Zn fue mayor a los reportados en todos los sistemas costeros considerados en las Tablas 12 y 13, siendo similar en el

intervalo reportado en la Bahía Guanabara en Brasil (Machado *et al.*, 2002a). En contraste, las concentraciones reportadas en en la mayoría de los sitios de la Laguna de Venecia (Bellucci *et al.*, 2002) y del estuario Daugava del Mar Báltico (Yurkovskis y Poikāne, 2008) son significativamente mayores a las encontradas en este estudio. Es claro que hay fuentes puntuales antropogénicas de Zn en el Estero de Urías, ya que las concentraciones del metal se han incrementado permanentemente a través del tiempo, como se observa al comparar los niveles detectados en los 3 estudios en el sistema lagunar. Entre estas posibles fuentes están las industrias enlatadoras de alimentos y la termoeléctrica (Páez-Osuna, 1996).

El criterio de Prater y Anderson (1977) considera como altamente contaminados con Zn sedimentos superficiales con niveles >200 μ g/g; aunque los efectos de rango bajo ocurren a 150 μ g/g mientras que los efectos de rango medio a concentraciones ≥410 μ g/g (Long y Morgan, 1990). Esto implica una contaminación moderada que puede llegar a ser grave si no se toman medidas pertinentes para controlar las descargas en el sistema lagunar.

8.1.2.6. Aluminio

Los porcentajes significativamente mayores (p<0.05) se detectaron en el sitio D durante el muestreo de marzo-abril mientras que el resto de sitios presentó porcentajes menores aunque solo fueron significativos (p<0.05) en los sitios B y C durante el muestreo de marzo-abril. Las variaciones en el contenido fueron bajas, con valores del coeficiente de variación <20%. Las concentraciones promedio por sitio fueron, en los muestreos de marzo-abril y de agosto-septiembre respectivamente (%): sitio A. 4.7 ± 0.88 y 5.1 ± 0.80; sitio B, 4.1 ± 0.31 y 4.6 ± 0.53; sitio C, 4.5 ± 0.66 y 5.0 ± 0.82; y sitio D, 6.1 ± 0.51 y 5.0 ± 1.0.

Estos porcentajes son ligeramente mayores a los encontrados por Soto-Jiménez y Páez-Osuna (2001b) en sedimentos de la cabeza lagunar y aguas interiores del sistema lagunar que corresponden a los 4 sitios del presente estudio. Sin embargo, son similares a los encontrados por Green-Ruíz (2000) en las capas superiores de un núcleo del Estero de Urías (promedio 6.4%) y menores al intervalo de 7.1-8.2 % reportado por Kot *et al.* (1999) en sedimentos superficiales de la Laguna de La Paz. El Aluminio es una elemento considerado conservativo ya que se asume tiene un flujo uniforme de la corteza a los sedimentos, con concentraciones tan altas que prácticamente permanecen constantes a lo largo del tiempo a pesar de su introducción por fuentes antropogénicas (Martin y Maybeck, 1979). Los porcentajes encontrados en el estudio son menores a los reportados como naturales en rocas superficiales expuestas (6.93 %) por lo que se asume que los contenidos encontrados y sus variaciones están dentro de los porcentajes naturales.

Al comparar los porcentajes de Al en los diferentes sistemas costeros (Tablas 12 y 13), se observa que los valores son similares en todos los casos, lo cual es acorde con el hecho de que es un metal conservativo, ampliamente distribuido y con altos niveles en suelos y sedimentos.

8.1.3. Relaciones entre las propiedades físicas y químicas

La distancia de asociación de Pearson se obtiene a través de un análisis jerárquico de grupos y es un término estadístico que permite explicar el grado en que dos o más variables están relacionadas, a menor distancia mayor es el grado de asociación entre las mismas (Zar, 1984). En la Figura 5 se muestra el análisis de grupos de las propiedades físicas y químicas de los sedimentos superficiales, en donde se observan asociaciones entre Carbonatos:Pb, Arcillas:Al, Limos:Carbono orgánico, Cu:Zn, Pb:Arcillas:Al y Hg:Cu:Zn.

Asímismo, se determinaron los coeficientes de correlación de Pearson entre las propiedades físicas y químicas de los sedimentos superficiales, resultados que se presentan en la Tabla 14. El contenido de arena se correlacionó negativamente con el resto de propiedades, indicando una relación inversamente proporcional. En cambio, los contenidos de limos y arcillas se correlacionaron positivamente con el contenido de carbono orgánico y las concentraciones de todos los metales (p<0.05, excepto entre Limos:Cd, Arcillas:Cu, Arcillas:Zn y Arcillas:Hg, aunque se observa la misma tendencia). Esto ha sido reportado en numerosos estudios (e.g. Horowitz y Elrick, 1987; Loring, 1991; Szefer, 1998; Fang y Hong, 1999; Green-



Figura 5. Análisis jerárquico de grupos de las propiedades físicas y químicas de los sedimentos superficiales de el Estero de Urías.

	Arenas	Limos	Arcillas	Carbono orgánico	Carbonatos	Cu	Zn	Cd	Pb	Hg	AI
Arenas	1.00										
Limos	-0.53	1.00									
Arcillas	-0.46	0.49	1.00								
Carbono orgánico	-0.36	0.48	0.57	1.00							
Carbonatos	-0.32	0.34	0.40	-0.36	1.00						
Cu	-0.61	0.33		0.31		1.00					
Zn		0.62		0.33		0.59	1.00				
Cd	-0.46					0.42	0.49	1.00			
Pb	-0.51	0.39	0.38	0.33	-0.54	0.38	0.39	0.39	1.00		
Hg	-0.44	0.55			-0.58	0.55	0.45	0.49	0.64	1.00	
AI	-0.40	0.49	0.51				0.47	0.61	0.54	0.44	1.00

Tabla 14. Matriz de correlación de Pearson entre las propiedades químicas y físicas de los sedimentos superficiales obtenidos en el Estero de Urías (p<0.05).

Ruíz y Páez-Osuna, 2001; Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001a y 2001b; Green-Ruíz *et al.*, 2005) como resultado de la gran área específica y alta capacidad de intercambio catiónico que poseen estos componentes del sedimento, que les permite tener una alta afinidad de ad/absorción por los metales (Horowitz y Elrick, 1987).

Se ha sugerido que la asociación entre metales en los sedimentos puede reflejar fuentes similares de contaminación y/o intemperismo (Szefer, 1998; Ramos et al., 1999; Green-Ruíz y Páez-Osuna, 2001; Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001b; Shumilin *et al.*, 2001). Todos los metales se correlacionaron positivamente entre si (p<0.05, excepto Al:Cu aunque se mantiene la tendencia positiva), lo que puede ser reflejo de un comportamiento químico similar. Dadas las asociaciones que se detectaron entre todos los metales con la composición textural y con el contenido de carbono orgánico de los sedimentos (Tabla 14), se deduce que éstos están ligados a la materia orgánica y a los componentes más finos presentes en los sedimentos superficiales. En el caso del Cd, no se detectó correlación alguna (p<0.05) con los contenidos de carbono orgánico, limos y arcillas; sin embargo, se observa una tendencia positiva con respecto a estos últimos componentes, lo que indica que este metal ocurre en éstos asociado a los otros metales.

También se realizó el análisis de componentes principales (ACP) para determinar qué componentes describen en mayor medida las propiedades físicas y químicas de los sedimentos superficiales, resultados que se presentan en la Figura 6 y en el Anexo II (Tablas II-1 y II-2). De esto resultaron 3 componentes principales (Eigenvalores 2.20, 1.99 y 1.53, respectivamente) que explican el 94% de la varianza total de las variables analizadas. El componente 1 explica el 62.01% de la varianza, e incluye al Cd y Pb ligados a los componentes más finos presentes en los sedimentos. El componente 2 explica el 18.07% de la varianza, e incluye al Cd y Db ligados a los componentes más finos presentes en los sedimentos. El componente 2 explica el 18.07% de la varianza, e incluye al Cd, Cu y Zn asociados a las arcillas.

Entre los componentes 1 y 2 se explica el 80.08% de la varianza y se observan tres grupos: en el primero se asocian Cu, Zn, Hg y al carbono orgánico lo que es acorde a las correlaciones obtenidas (Tabla 14), aunque en el caso de



Figura 6. Análisis de componentes principales de las propiedades físicas y químicas de los sedimentos superficiales del Estero de Urías (Arc: arcillas; Are: arenas; Lim: limos; Corg: carbono orgánico; Carb: carbonatos).

Carbono orgánico:Hg fue no significativa (p>0.05). Los metales Cu, Zn y Hg son de origen antropogénico y la asociación con el carbono orgánico sugiere que los complejos orgánicos juegan un rol importante en los ciclos biogeoquímicos de los mismos, posiblemente a través de los compuestos húmicos, como se ha demostrado en el caso del Cu y Zn (Frimmel y Huber, 1996; Wang *et al.*, 2003; Rullkötter, 2006). En el segundo grupo se asocian los limos, las arcillas, los carbonatos, Cd y Pb. Los carbonatos biogénicos actúan como diluyentes de los metales y los metales son ligados por los materiales finos del sedimento, aunque en este caso preponderantemente a Cd y Pb. En un tercer grupo se separó el Al y las arenas, como un elemento litogénico en tal fracción.

Los componentes 1 y 3 explican el 75.93% de la varianza y también se observan tres grupos: en el primero se asocian Cu, Zn y Cd con las arcillas y los carbonatos, que dado el efecto de dilución de éstos últimos, se infiere que estos tres metales están siendo ligados por las arcillas a través de mecanismos de adabsorción. Aunque la materia orgánica juega un rol importante en la transferencia de metales, cuando es degradada bajo condiciones óxicas y sub-óxicas, éstos son ligados por los materiales limosos y arcillosos debido a su gran área superficial (Horowitz y Elrick, 1987).

Las cargas de las propiedades físicas y químicas de los sedimentos en los 3 componentes principales (Tabla II-2, Anexo II) muestran que los carbonatos tienen un efecto negativo mientras que Cu, Zn, Cd, Pb y Hg presentaron los mayores efectos positivos. Un efecto de cargas similar obtuvo Green-Ruíz (2000) en sedimentos de áreas adyacentes al Estero de Urías, debido a que los metales tienen orígenes comunes y a que los carbonatos tienen un efecto diluyente en las concentraciones de éstos, ya que su origen es biogénico.

Asociaciones del ACP similares se reportaron en un estudio con un núcleo de un estuario del Río Culiacán (Ruíz-Fernández *et al.*, 2001), donde los niveles de Cu, Zn y Pb fueron similares a los de este estudio, aunque los niveles de carbonatos y carbono orgánico fueron significativamente menores, indicando que aún a niveles bajos la materia orgánica es fundamental en la diagénesis temprana de los metales. Chou *et al.* (2002) encontraron relaciones similares de Cu y Zn en
sedimentos superficiales altamente impactados por descargas de una granja acuícolas, con niveles altos de carbono orgánico, lo que refuerza su rol en los ciclos biogeoquímicos de estos metales. En sedimentos de un estuario del Río de Vigo en el noroeste de España, Rubio *et al.* (2000) reportaron un comportamiento similar al de este estudio, donde 3 factores explicaron el 93% de la varianza. Encontraron una asociación positiva entre el carbono orgánico y los metales Cu, Zn, Fe y Pb, indicando su rol en el secuestramiento de estos elementos.

8.1.4. Factores de enriquecimiento

El factor de enriquecimiento (FE) representa la cantidad en exceso de metal en el sedimento respecto a su abundancia promedio en la corteza terrestre (Buat-Menard y Chesselet, 1979; Martin y Meybeck, 1979; Szefer, 1998), por lo que es una medida del aporte antropogénico con metales. Se calcularon para cada metal utilizando Al como elemento normalizador y sus resultados se presentan en la Tabla 15 (promedio ± DE), en los 4 sitios de estudio durante los dos muestreos. El orden en los factores de enriquecimiento fue Cu<Zn<Pb<Hg<<Cd y los intervalos generales fueron de la siguiente forma: Cu entre 1.3 y 1.9 (promedio de 1.7), Zn entre 2.3 y 3.7 (promedio de 3.0), Pb entre 4.2 y 5.1 (promedio de 4.7), Hg entre 5.7 y 7.2 (promedio de 6.3) y Cd entre 21.3 y 26.8 (promedio de 24.3).

Los FE significativamente mayores (p<0.05) de Cu y Zn se detectaron en los sitios B y C durante el muestreo de agosto-septiembre y los intervalos de variación no fueron amplios. Los FE de Pb no mostraron variación entre los muestreos (p>0.05), aunque sus valores fueron ligeramente mayores durante el muestreo de marzo-abril. En contraste, los FE de Hg fueron significativamente mayores (p<0.05) en todos los sitios durante el muestreo de agosto-septiembre, dado que las concentraciones prácticamente se duplicaron respecto al muestreo de marzo-abril (Tabla 11). Respecto a los FE de Cd, éstos fueron significativamente mayores (p<0.05) en todos los sitios B y C durante el muestreo de marzo-abril (Tabla 11). Respecto a los FE de Cd, éstos fueron significativamente mayores (p<0.05) en los sitios B y C durante el muestreo de marzo-abril, y el valor significativamente menor (p<0.05) se detectó en el sitio D en ese mismo muestreo. Considerando el criterio de Grant y Middleton (1990), los enriquecimientos con Cu y Zn son ligeros en todos los sitios, mientras que se

Muestreo	Sitio		Cd	Cu	Hg	Pb	Zn
Marzo-	А	Prom	25.5 ^{ab}	1.6 ^{ab}	4.5 ^a	5.0 ^a	2.6 ^{ab}
Abril		DE	5.1	0.18	0.70	1.5	0.43
	В	Prom	28.3 ^b	1.9 ^{ab}	5.7 ^{ab}	5.5 ^a	3.7 ^b
		DE	2.3	0.32	0.96	0.63	0.48
	С	Prom	26.2 ^b	1.8 ^{ab}	3.9 ^a	5.1 ^a	3.5 ^b
		DE	3.5	0.52	0.5	0.6	0.82
	D	Prom	18.8 ^a	1.1 ^a	3.4 ^a	3.9 ^a	1.9 ^a
		DE	1.6	0.08	0.78	0.96	0.33
Agosto-	А	Prom	23.1 ^{ab}	1.5 ^{ab}	7.6 ^{bc}	4.5 ^a	2.6 ^{ab}
Septiembre		DE	4.1	0.18	1.8	0.79	0.36
	В	Prom	25.6 ^{ab}	1.9 ^b	8.5 ^{bc}	4.8 ^a	3.7 ^b
		DE	2.8	0.2	0.97	1.3	0.69
	С	Prom	23.6 ^{ab}	2.0 ^b	9.0 ^c	4.6 ^a	3.5 ^b
		DE	3.7	0.25	2.2	1.1	0.76
	D	Prom	23.7 ^{ab}	1.5 ^{ab}	8.1 ^{bc}	4.5 ^a	2.7 ^{ab}
		DE	5.2	0.70	2.0	0.84	0.87

Tabla 15. Factores de enriquecimiento de los metales normalizados con Al en los sedimentos superficiales de los sitios de estudio en el Estero de Urías¹.

¹ Diferente superíndice de los promedios por columna indica diferencia significativa (p<0.05).

consideran moderados en .los casos de Hg y Pb. Sin embargo, el enriquecimiento con Cd se considera severo debido a que las concentraciones detectadas fueron aproximadamente 15.5 veces mayores a la que se considera como basal. Estas diferencias en los enriquecimientos, considerando los dos muestreos en los sitios de estudio, se observa claramente en la Figura 7 ya que ahí se colocó una línea que demarca el FE considerado como natural. El Cd sobrepasada este valor entre 23 y 28 veces en el caso de Cd, mientras que en los otros casos esto fue de ligero a moderado pues rebasa los niveles básicos entre 1.1 y 9 veces. Se observa



Figura 7. Factores de enriquecimiento promedio de los metales en los sedimentos superficiales normalizados con Al en los sitios de estudio en el Estero de Urías.

además, que la tendencia de los valores de FE para todos los metales fue: sitios B y C> sitio A> Sitio D.

Para estudiar el comportamiento de los FE de los metales en el sistema lagunar a través del tiempo en los sedimentos superficiales en los mismos sitios de estudio, se calcularon los valores respectivos en los estudios realizados por Osuna-López et al. (1986) (muestreo en 1983) y Soto-Jiménez (1998) (muestreo en 1994), y se compararon con los obtenidos en este estudio (muestreo en 2006), resultados que se presentan en la Tabla 16. Los FE de Cu aumentaron de 1983 a 1994 entre 3.4 y 6.5 veces, pero decrecieron de esa época al 2006 alrededor de 15% y hasta en un 45% como en el sitio D. Se observa una tendencia similar en los FE de Pb, aunque a pesar del decremento de 1994 a 2006 los valores se mantienen en niveles considerados como moderadamente enriquecidos (Grant y Middleton, 1990). Los FE de Zn se incrementaron marcadamente de 1983 a 1994 en todos los sitios, incrementos que se mantuvieron aunque no tan elevados de 1994 a 2006 en los sitios A, B y C, mientras que en el sitio D se observaron valores similares. Los incrementos en los FE de Cd de 1983 a 1994 fluctuaron entre 1.7 y 10 veces, mientras que los de 1994 a 2006 variaron entre 1.3 y 2.3 veces; dados estos últimos incrementos, los sedimentos actualmente se consideran como severamente contaminados con Cd (Grant y Middleton, 1990).

Los niveles de Cu y de Zn detectados en los sedimentos están estrechamente relacionados entre si (Tabla 14 y la Figura 5), debido a que son metales esenciales para diferentes organismos marinos, por lo que tienen vías de ingreso, metabolismo y deposición similares, como ha sido comprobados en varios organismos marinos (Rainbow, 1993; Szefer, 1998; Wang y Fisher, 1998; Wang *et al.*, 2003). La tendencia a disminuir del Pb en el sistema lagunar es acorde con la eliminación de la producción y uso de combustibles con compuestos antidetonantes de Pb, lo que se completó en 1997. Esta disminución ha sido recientemente documentada por un estudio de núcleos provenientes de diferentes sitios de México reportada por Soto-Jiménez *et al.* (2006). Respecto al Cd, las fuentes antropogénicas principales son la quema de combustibles (Phillips,

Metal	Referencia	Sitio A	Sitio B	Sitio C	Sitio D
Cobre	Osuna-López <i>et al</i> . (1986) ¹	0.53	0.37	0.31	0.53
	Soto-Jiménez (1998) ²	1.8	2.3	2.0	2.4
	Este estudio ³	1.5	1.9	1.9	1.3
Zinc	Osuna-López <i>et al</i> . (1986) ¹	0.47	0.49	0.52	0.74
	Soto-Jiménez (1998) ²	2.0	2.3	2.3	2.3
	Este estudio ³	2.6	3.7	3.5	2.3
Cadmio	Osuna-López <i>et al</i> . (1986) ¹	6.0	1.5	7.5	6.0
	Soto-Jiménez (1998) ²	10.4	15.3	12.7	16.3
	Este estudio ³	24.3	26.8	25.0	21.3
Plomo	Osuna-López <i>et al</i> . (1986) ¹	1.4	1.6	1.5	1.6
	Soto-Jiménez (1998) ²	5.6	6.7	7.7	7.7
	Este estudio ³	4.7	5.1	4.9	4.2

Tabla 16. Comportamiento de los FE de los metales en el sistema lagunar en muestras de sedimentos obtenidas en diferentes épocas.

^{1.} Muestras obtenidas en 1983; ^{2.} Muestras obtenidas en 1994; ^{3.} Muestras obtenidas en 2006.

1980), por lo que las altas concentraciones detectadas en los sitios del sistema lagunar pueden estar relacionadas con los combustibles utilizados en las flotas (mercantes, pesqueras y turísticas) y en la planta termoeléctrica; y en menor medida a las descargas de las industrias procesadoras de productos pesqueros. Sin embargo, se ha demostrado que el Cd en áreas de surgencias, incluido el Golfo de California, se relaciona con la masa fitoplanctónica y el ciclo de los nutrientes (Wilhelmy y Flegal, 1991 y 1996; Segovia-Zavala *et al.*, 1998), por lo que las concentraciones de Cd también pueden estar relacionadas con procesos naturales.

En cuanto al Hg, los FE fluctuaron entre 5.7 y 7.2, y en los estudios previos en el sistema lagunar no se habían calculado, por lo que se compararán con valores reportados en otros sistemas lagunares del Golfo de California. Green-Ruíz *et al.* (2005) determinaron un intervalo de FE entre 5.1 y 26.2 (promedio de 12.5 ± 5.5) en sedimentos superficiales de la zona industrial y portuaria de la Bahía de Guaymas, por lo que fueron clasificados de moderada a severamente contaminados con Hg. Los valores significativamente mayores se encontraron en un área donde confluyen la zona portuaria, la industria de enlatado y descargas domésticas no tratadas de la Ciudad de Guaymas; dado que las actividades que se desarrollan tanto en el puerto de Mazatlán como en el de Guaymas son similares, se esperaría tener enriquecimientos similares. Sin embargo, en el presente estudio se muestrearon sitios relativamente alejados de la zona portuaria e industrial en el Estero de Urías, por lo que la comparación de sitios con actividades similares entre los dos puestos se podrá realizar en estudios posteriores.

En la Tabla 17 se muestran promedios o intervalos de FE calculados en sedimentos de diferentes regiones del mundo y de México, y se comparan con los obtenidos en este estudio. Los valores aquí calculados son similares a los reportados en la mayoría de los estudios para los casos de Cu, Pb y Zn, aunque muy inferiores a los encontrados en el Golfo de Riga en el Mar Báltico (Yurkovskis y Poikāne, 2008) y en el Puerto de Kaohsiung de Taiwán (Chen et al., 2007). Los FE de Cd son similares a los reportados en la Bahía Masan en Corea (Hyun et al., 2007) y en el Puerto de Kaohsiung de Taiwán (Chen et al., 2007), aunque muy inferiores a los reportados en el Golfo de Riga en el Mar Báltico (Yurkovskis y Poikāne, 2008). En cuanto a los FE de Hg, los valores aquí calculados son marcadamente inferiores a los tres reportes con los que se comparan: Puerto de Kaohsiung de Taiwán (Chen et al., 2007), Bahía Guanabara en Brasil (Machado et al., 2002a) y Bahía de Guaymas Sonora (Green-Ruíz et al., 2005). De acuerdo al criterio de Grant y Middleton (1990), sedimentos con valores 1<FE<10 son de ligera a moderadamente contaminados mientras que >10 son severamente contaminados con el metal. Considerando esto, los sistemas costeros en el mundo y en México están siendo impactados severamente en los siguientes casos: el Puerto de Kaohsiung de Taiwán (con Cd y Hg), la Bahía Masan en Corea (con Cd), Golfo de Riga en el Mar Báltico (con Cd, Cu, Pb y Zn), Bahía Guanabara en Brasil (con Hg), Bahía de Guaymas Sonora (con Hg) y el Estero de Urías (con Cd).

	Cd	Cu	Hg	Pb	
Puerto de Kaohsiung, Taiwan ¹	3.0-36.1	0.7-7.1	11.2-76.3	2.4-13.6	3.(
Costas suroeste de Taiwan ²	_	0.1-1.9	—	0.1-1.5	0.
Bahía Masan, Corea ³	0.9-35.0	0.5-2.2	_	1.1-3.1	1.
Bahía Xiamen, China ⁴	0.7-4.1	0.8-2.7	_	2.7-3.8	0.
Mar Báltico, Polonia⁵	2.9-2.9	1.6-2.9	_	1.8-2.5	1.
Estuario Daugava, Golfo de Riga, Mar Báltico ⁶	7.0-83.0	2.0-9.0	—	5.0-35.0	5.(
Mar Abierto, Golfo de Riga, Mar Báltico ⁶	38.0-514	2.0-24.0	—	8.0-115.0	11.(
Estuario del Rio de Vigo, España ⁷	_	0.8-3.4	_	0.8-5.0	0.
Bahía Guanabara, Brasil ⁸	_	6.1-11.0	9.2-20.1	—	3.2
Bahía Salina Cruz, México ⁹	_	2.0	_	9.7	
Bahía de Guaymas, Son ¹⁰	_	_	5.1-26.6	_	
Laguna de Chiricahueto, Sin ¹¹	1.9	6.0	_	1.1	
Estero de Urías, Mazatlán, Sin (este estudio)	21.3-26.8	1.3-1.9	5.7-7.2	4.16-5.11	2.

Tabla 17. Factores de enriquecimiento en sedimentos de diversas regiones del mundo y de México.

^{1.} Chen *et al.* (2007); ^{2.} Fang y Hong (1999); ^{3.} Hyun *et al.* (2007); ^{4.} Zhang *et al.* (2007); ^{5.} Tylmann *et al.* (2007); ^{6.} Yurkovskis y Poikāne (2008); ^{7.} Rubio *et al.* (2000); ^{8.} Machado *et al.* (2002a);
^{9.} González-Macías *et al.* (2006); ^{10.} Green-Ruíz *et al.* (2005); ^{11.} Soto-Jiménez *et al.* (2003).

Sin embargo, la movilización de los metales dependerá de las condiciones predominantes en los ambientes costeros, principalmente a las condiciones óxido-reductoras: en condiciones reductoras se producirán los sulfuros que los inmovilizarán pero cuando las condiciones se vuelven óxicas, éstos se disolverán y se liberarán los elementos asociados (Huerta-Díaz-Morse, 1990). Esto es

particularmente importante en sistemas lagunares semi-cerrados, como es el Estero de Urías, con actividades portuarias e industriales intensas que pueden descargar grandes cantidades de contaminantes, entre ellos los metales, y dependiendo de los aportes de materia orgánica el ambiente puede ser constantemente sub-óxico o anóxico. Para mantener las actividades de navegación se hacen dragados periódicos, lo que hace por un lado exportar estos contaminantes a zonas de mar abierto cercanas y por el otro provocar condiciones óxicas que producen la solubilización de los metales asociados a los sulfuros, dispersando a estos contaminantes a través de estos sistemas costeros en función de sus procesos hidrológicos y/o climáticos (Carreón-Martínez *et al.*, 2002).

8.2. Distribución de metales en las fracciones geoquímicas de los sedimentos superficiales

Huerta-Díaz y Morse (1990) describen las tres fracciones geoquímicas que se obtuvieron como fracción reactiva (FI), fracción de silicatos (FII) y fracción de piritas (FIII). Adicionalmente se obtuvo la fracción litogénica o residual (FIV). En el anexo III (Tablas III-1, III-2, III-3, III-4 y III-5) se presentan un resumen estadístico de los resultados encontrados en las fracciones geoquímicas en los sedimentos superficiales. A continuación se presentan los resultados y discusiones de cada una de las fracciones.

8.2.1. Fracción reactiva (FI)

Esta fracción comprende a los metales libres, ligados a oxi-hidróxidos de Fe y Mn, y ligados a carbonatos (Huerta-Díaz y Morse, 1990); teóricamente representa el metal más disponible para la biota circundante, por lo que sus niveles reflejan el potencial tóxico inmediato de los mismos (Tessier et al., 1979; Huerta-Díaz y Morse, 1990).

Se detectaron concentraciones de los 5 metales analizados en el 100 % de las muestras de sedimentos superficiales, siendo el orden de concentración promedio Zn>Cu>Pb>Cd>Hg. La variación en las concentraciones fueron amplias, con coeficientes de variación hasta >49 % en el caso de Zn, y su distribución para cada metal se discute a continuación.

8.2.1.1. Cadmio

Las concentraciones promedio en cada sitio (μ g/g ± DE), durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre fueron, respectivamente (ver Tabla III-1, anexo III): sitio A, 0.56 ± 0.01 y 0.46 ± 0.04; sitio B, 0.52 ± 0.05 y 0.43 ± 0.07; sitio C, 0.49 ± 0.03 y 0.46 ± 0.10; y sitio D, 0.48 ± 0.01 y 0.43 ± 0.04. Los promedios significativamente diferentes fueron como sigue: los menores se detectaron en los sitios B y D durante el muestreo de agosto-septiembre mientras que los mayores se detectaron en los sitios A y B durante el muestreo de marzo-abril.

En la Figura 8 se muestra la distribución del Cd en la fracción reactiva en los sitios estudiados, donde se comparan los resultados obtenidos en los dos muestreos y los reportados por Soto-Jiménez (1998) en muestras obtenidas en 1994 en los mismos sitios de estudio. Los valores detectados en este estudio fueron menores a los previamente reportados, siendo mas notorio en los sitios C y D donde resultaron <50% de éstos. Se calcularon los porcentajes de Cd en la fracción reactiva respecto a la concentración total obtenida de la sumatoria de las 4 fracciones; esta fracción representó entre el 12.8 y el 15.6% en los 4 sitios de estudio. Ahora bien, Soto-Jiménez (1998) reportó que la fracción más biodisponible representó entre >60 y el 100% de la concentración total detectada, significativamente mayores a los de este estudio. Sin embargo, se debe aclarar que los métodos de extracción secuancial fueron diferentes.

Aunque los niveles de Cd totales aumentaron en referencia a las registradas previamente, los porcentajes biodisponibles totales (fracción reactiva + fracción de piritas) fueron similares, posiblemente porque el metal se mantiene en las fases menos reactivas, lo que ocurre con elevados niveles de sulfuro de hidrógeno (Huerta-Díaz y Morse, 1990). Esto nos indica que las diferencias de concentración detectadas entre sitios y épocas pueden deberse a factores de hidrodinámica y de resuspensión (Montaño-Ley *et al.*, 2000).



Figura 8. Concentración de Cd en la fracción reactiva (FI) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías.

8.2.1.2. Cobre

Las concentraciones promedio de Cu reactivo fueron similares en los 4 sitios, aunque ligeramente mayores en los sitios C y D (p>0.05) (ver Tabla III-2, anexo III). Los valores promedio determinados en cada sitio durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre respectivamente, fueron como sigue (μ g/g ± DE): sitio A, 9.7 ± 0.27 y 9.1 ± 0.87; sitio B, 9.9 ± 0.43 y 9.5 ± 4.1; sitio C, 9.8 ± 0.3 y 12.5 ± 2.7; y sitio D, 10.5 ± 0.93 y 11.5 ± 1.1.

Los porcentajes de concentración promedio de esta fracción, respecto a la sumatoria total de las cuatro fracciones, representaron entre el 25.6 y 40.4%, encontrándose el valor más alto en el sitio D durante el muestreo de agosto-septiembre, como se puede ver en la Figura 9. Este sitio es cercano a la termoeléctrica y estos niveles puede estar relacionados con las descargas de dicha planta (Páez-Osuna, 1996). Se obtuvieron concentraciones promedio de 4 a 7 veces mayores a las reportadas por Soto-Jiménez (1998) en las fracciones respectivas: un intervalo de 9.05-12.45 µg/g en este estudio y de 1.73-2.31 µg/g al



Figura 9. Concentración de Cu en la fracción reactiva (FI) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías.

previamente reportado, cuyas concentraciones representaron porcentajes <10% en relación a la sumatoria de las fracciones. Aunque los niveles totales reportados son comparables a lo encontrados en este estudio, es claro que está ocurriendo la movilización del metal posiblemente relacionado con la descomposición de materia orgánica y/o con la oxidación de una parte de los compuestos de sulfuro, lo que puede ocurrir en condiciones de vientos fuertes y de bajamar (Huerta-Díaz-Morse, 1990; Kerster y Förstner, 1991).

8.2.1.3. Mercurio

Las concentraciones de Hg en la fracción reactiva (FI) resultaron significativamente mayores (p<0.05) en los sitios B y C durante el muestreo de agosto-septiembre (ver Tabla III-3, anexo III). Los valores promedio determinados en cada sitio durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre, respectivamente, fueron como sigue (μ g/g ± DE): sitio A, 0.59 ± 0.10 y 0.63 ± 0.10;

sitio B, 0.55 ± 0.001 y 0.73 ± 0.009 ; sitio C, 0.017 ± 0.002 y 0.53 ± 0.013 ; y sitio D, 0.51 ± 0.013 y 0.036 ± 0.007 .

Los porcentajes de Hg reactivo respecto a la sumatoria de las 4 fracciones determinadas en los dos muestreos fluctuaron entre 6.7 y 26.6% (Figura 10), siendo similares en el sitio B en las dos epocas muestreadas (23.6 en marzo-abril y 21.6% en agosto-septiembre). La concentración mayor en este sitio se detectó durante el segundo muestreo aunque no fue significativa (p>0.05). Las concentraciones en el sitio A fueron similares durante los dos muestreos, pero el porcentaje mayor de Hg en FI se determinó durante el primer muestreo (26.6 contra 15.5%). En el sitio C, el porcentaje durante el muestreo de marzo-abril representó prácticamente la mitad del detectado en el muestreo de agosto-septiembre (6.7 contra 12%). En contraste, en el sitio D la concentración que representó el porcentaje mayor fue la detectada durante el primer muestreo (20% contra 9.3%).

No existen trabajos previos de concentraciones de Hg en sitios del Estero de Urías, por lo que las comparaciones serán respecto a otros sistemas lagunares del Golfo de California. En un estudio en sedimentos superficiales de lagunas costeras de los municipios del estado de Sonora dedicadas al cultivo de ostiones, García-Rico *et al.* (2006) encontraron concentraciones promedio de Hg biodisponible de 0.09 μg/g en las lagunas de Puerto Peñasco y Caborca, toda asociada a la fracción intercambiable del esquema de Tessier (Tessier *et al.*, 1979) mientras que los niveles de esta fracción fueron nulos en los sedimentos de la laguna La Cruz (municipio de Hermosillo) y en la Bahía Bacochibampo (municipio de Guaymas). Tanto en los estudios previos como en este estudio, los niveles de la fracción de Hg más biodisponible fueron bajas al compararse con las concentraciones totales o a la suma de las concentraciones de todas las fracciones, lo que indica un riesgo mínimo para la biota.

8.2.1.4. Plomo

Las concentraciones significativamente menores (p<0.05) de Pb en esta fracción se detectaron en los sitios C y D durante el muestreo de marzo-abril



Figura 10. Concentración de Hg en la fracción reactiva (FI) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías.

mientras que significativamente mayores ocurrieron en los mismos sitios durante el muestreo de agosto-septiembre (ver Tabla III-4, anexo III). Estas diferencias pueden deberse a factores de hidrodinámica y de resuspensión, más que a algún impacto antropogénico específico. Los valores promedio encontrados en cada sitio durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre respectivamente, fueron (μ g/g ± DE): sitio A, 3.5 ± 0.40 y 3.6 ± 0.09; sitio B, 4.0 ± 0.08 y 3.4 ± 0.23; sitio C, 3.3 ± 0.24 y 4.6 ± 0.44; y sitio D, 3.2 ± 0.10 y 5.1 ± 0.37.

Los porcentajes de Pb reactivo fluctuaron entre 6.1 y 10.5% en relación al metal sumado en las 4 fracciones, siendo similares en los sitios A y B, mientras que en los sitios C y D los porcentajes fueron ligeramente mayores en el muestreo de agosto-septiembre. Este comportamiento es similar al de las concentraciones de Pb en esta fracción en los sitios de estudio, como se observa en la Figura 11. Al comparar las concentraciones obtenidas en este estudio con las previamente reportadas por Soto-Jiménez (1998) en los mismos sitios de estudio, se observa



Figura 11. Concentración de Pb en la fracción reactiva (FI) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías.

que el metal más biodisponible fue similar en el sitio A pero decreció significativamente en los otros 3 sitios, llegando a representar prácticamente la mitad en los sitios C y D. Los resultados de las concentraciones totales mostraron que los niveles reportados en estudios previos en el Estero de Urías (Soto-Jiménez, 1998; Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001a y 2001b) son comparables a los encontrados en este estudio, por lo que se deduce que hay una disminución ambiental del metal en relación al desuso de las gasolinas con contenido de plomo en México (Soto-Jiménez *et al.*, 2006).

8.2.1.5. Zinc

Se detectaron concentraciones significativamente menores (p<0.05) de Zn reactivo en los sitios A, B y C durante el muestreo de marzo-abril, mientras que en el sitio D las concentraciones fueron similares (p>0.05) durante los dos muestreos (ver Tabla III-5, anexo III). Asímismo, las mayores desviaciones estándar se presentaron durante el primer muestreo (Figura 12), que representaron



Figura 12. Concentración de Zn en la fracción reactiva (FI) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías.

coeficientes de variación hasta del 79.5%. Los valores promedio encontrados en cada sitio durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre respectivamente, fueron (μ g/g ± DE): sitio A, 3.6 ± 2.1 y 18.7 ± 0.29; sitio B, 6.7 ± 1.0 y 10.2 ± 0.39; sitio C, 7.5 ± 5.0 y 21.4 ± 1.0; y sitio D 14.0 ± 11.2 y 16.8 ± 1.2.

Los porcentajes de Zn en esta fracción fueron bajos (≤8.4 %) en relación a la suma del metal en las 4 fracciones, con un intervalo de 1.7 a 8.4%. Acorde al comportamiento observado en las concentraciones de Zn en esta fracción en los 4 sitios, los porcentajes menores se observaron durante el muestreo de marzo-abril aunque la diferencia fue menor en el sitio D, como se observa en la Figura 12. La variación entre los muetreos que se observa parece estar relacionada con la resuspensión de los sedimentos. En esa misma figura se comparan los valores de Zn biodisponible de este estudio con los encontrados previamente por Soto-Jiménez (1998) en los mismos sitios, y se observa que fueron mayores en los sitios A y B durante el muestreo de agosto-septiembre, mientras que en los sitios C y D el comportamiento es inverso aunque mas marcadamente en el sitio D. A pesar que las concentraciones de Zn total aumentaron marcadamente en los sedimentos superficiales de los sitios comunes del sistema lagunar respecto a los previamente reportados (Tabla 12), la parte biodisponible disminuyó en términos totales. Esto sugiere que la mayor parte de Zn se mantiene inmóvil posiblemente al estar ligado a compuestos de sulfuro insolubles, dado que en sedimentos reducidos las concentraciones de sulfuro de hidrógeno llegan a ser altas; este metal puede ser movilizado por eventos de resuspensión (Huerta-Díaz y Morse, 1990). Este comportamiento también lo mostró el Cd, como se describió en su respectivo apartado.

8.2.2. Fracción de silicatos (FII)

Huerta-Díaz y Morse (1990) reportaron que esta fracción comprende a los metales ligados a minerales de alumino-silicatos en los componentes arcillosos, que son los de menor tamaño en los sedimentos pero con estructuras cristalinas fuertes (Folk, 1974; Tessier *et al.*, 1979), por lo que se consideran como nobiodisponibles (Huerta-Díaz y Morse, 1990; Carreón- Martínez *et al.*, 2002).

8.2.2.1. Cadmio

Las concentraciones promedio de Cd en esta fracción resultaron significativamente mayores (p<0.05) en el sitio A durante el muestreo de marzoabril mientras que los significativamente menores (p<0.05) se detectaron en los sitios C y D durante el mismo muestreo, aunque no se detectaron variaciones significativas (p>0.05) en cada sitio durante los dos muestreos (Tabla III-1, Anexo III). Los valores promedio encontrados en cada sitio durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre respectivamente, fueron (μ g/g ± DE): sitio A, 1.6 ± 0.13 y 1.4 ± 0.11; sitio B, 1.4 ± 0.20 y 1.3 ± 0.21; sitio C, 1.2 ± 0.01 y 1.4 ± 0.31; y sitio D, 1.2 ± 0.01 y 1.3 ± 0.13.

Los porcentajes de Cd en esta fracción fluctuaron entre 36.3 y 43.6%, con ligeras variaciones (<5%) entre los dos muestreos en cada sitio. En la Figura 13 se observa que las mayores desviaciones estándar se presentaron en el sitio B durante los dos muestreos y en el sitio C durante el muestreo de agosto-



Figura 13. Concentración de Cd en la fracción de silicatos (FII) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías.

septiembre. Las concentraciones del metal en esta fracción se elevaron aproximadamente 3 veces respecto a las detectadas en la fracción reactiva en los respectivos sitios (ver Figura 8). No existen reportes previos de concentraciones de Cd en esta fracción, pero Soto-Jiménez (1998) reportó que la mayor parte (>60%) del Cd estuvo asociado a las fracciones biodisponibles obtenidas a través de la extracción secuencial de Tessier (Tessier *et al.*, 1979), contrastando con los resultados obtenidos en este estudio.

8.2.2.2. Cobre

Las concentraciones significativamente mayores (p<0.05) de Cu en esta fracción se obtuvieron en todos los sitios durante el muestreo de marzo-abril y en el sitio A durante el muestreo de agosto-septiembre, mientras que las menores (p<0.05) se detectaron en los sitios B y D durante el segundo muestreo (Tabla III-2, Anexo III). Los valores promedio encontrados en cada sitio durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre respectivamente, fueron (μ g/g ±

DE): sitio A, 5.7 ± 0.40 y 6.3 ± 0.99 ; sitio B, 5.6 ± 0.23 y 4.3 ± 1.6 ; sitio C 5.4 ± 0.20 y 5.3 ± 2.8 ; y sitio D, 5.7 ± 0.52 y 3.7 ± 0.52 .

Los porcentajes de Cu fueron <20% en esta fracción, con un intervalo de 11.8 a 19.1%, mientras que las mayores desviaciones estándar se presentaron en los sitios A, B y C durante el muestreo de agosto-septiembre, tal y como se observa en la Figura 14. Estos porcentajes representaron aproximadamente la mitad de los observados en la fracción reactiva.

8.2.2.3. Mercurio

Las concentraciones significativamente mayores (p<0.05) de Hg en la fracción de silicatos se presentaron en el sitio C durante el muestreo de marzoabril y en los sitios A y B durante el muestreo de agosto-septiembre (Tabla III-3, Anexo III). Los valores promedio encontrados en cada sitio durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre, respectivamente, fueron (μ g/g ± DE): sitio A, 0.057 ± 0.001 y 0.092 ± 0.020; sitio B 0.079 ± 0.023 y 0.090 ± 0.013; sitio C 0.098 ± 0.027 y 0.081 ± 0.014; y sitio D 0.063 ± 0.001 y 0.063 ± 0.003.

Los porcentajes de Hg ligado a los silicatos respecto a la sumatoria del metal en las 4 fracciones, tuvieron un comportamiento diferente al observado en la fracción reactiva. Aunque las concentraciones en los sitios A y B fueron mayores en el segundo muestreo, las concentraciones durante el primer muestreo representaron mayores porcentajes (25.8 contra 22.7% y 33.9 contra 22.6%, respectivamente). Esto no ocurrió en el sitio C, donde la mayor concentración representó el mayor porcentaje durante los dos muestreos (39.6 contra 18.5%), mientras que en el sitio D a pesar de que las concentraciones fueron similares en ambos muestreos, el mayor porcentaje lo representó la concentración obtenida durante el primero (24.7 contra 16.5%). Ahora bien, los porcentajes de esta fracción sólo fueron comparables a los detectados en los sitios A y B en la fracción reactiva, y mayores a los detectados en los otros dos muestreos, como se puede ver en la Figura 15.



Figura 14. Concentración de Cu en la fracción de silicatos (FII) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías.



Figura 15. Concentración de Hg en la fracción de silicatos (FII) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías.

8.2.2.4. Plomo

Las mayores concentraciones (p<0.05) de Pb ligado a los minerales de silicatos se obtuvieron en el sitio C durante el primer muestreo, y en los sitios A y D durante el segundo muestreo (Tabla III-4, Anexo III). La distribución de los valores promedio en cada sitio durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre respectivamente, fueron (μ g/g ± DE): sitio A, 15.4 ± 0.73 y 19.9 ± 3.9; sitio B, 13.1 ± 0.50 y 14.4 ± 1.4; sitio C, 17.2 ± 0.38 y 16.6 ± 1.0; y sitio D, 11.9 ± 0.60 y 19.7 ± 0.86.

Acorde a la distribución de las concentraciones, los porcentajes mayores de Pb en esta fracción fueron detectados en los sitios A y D durante el muestreo de agosto-septiembre (38.8 y 40.8%, respectivamente), resultando valores similares en los sitios B (26.3 contra 29.8%) y C y (32.2 contra 33.8%). Ahora, tanto las concentraciones como los porcentajes de esta fracción fueron significativamente mayores (p<0.05) a los encontrados en la fracción reactiva, corroborando en parte una inmovilización del metal. Además, las mayores desviaciones estándar se obtuvieron durante muestreo de agosto-septiembre en todos los sitios (Figura 16).

8.2.2.5. Zinc

El Zn en la fracción de silicatos fue significativamente menor (p<0.05) en el sitio D durante el segundo muestreo pero mayor durante el primero (Tabla III-5, Anexo III). La distribución de los valores promedio en cada sitio durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre respectivamente, fueron (μ g/g ± DE): sitio A, 36.5 ± 13.3 y 30.3 ± 1.1; sitio B, 40.0 ± 8.0 y 37.4 ± 0.95; sitio C, 33.1 ± 6.3 y 42.1 ± 0.52; y sitio D, 68.5 ± 19.3 y 28.6 ± 0.43.

Los porcentajes mayores de Zn en los minerales de silicatos respecto a la sumatoria de las 4 fracciones se detectaron en todos los sitios durante el muestreo de marzo-abril, aunque la mayor diferencia se observó en el sitio D (30.2 contra 13.9%), en correspondencia con la concentración detectada. En los 3 sitios restantes el intervalo de porcentaje osciló entre 13.6 y 18.6%. Tanto los porcentajes como las concentraciones de Zn en esta fracción fueron significativamente mayores (p<0.05) a los detectados en la fracción reactiva;



Figura 16. Concentración de Pb en la fracción de silicatos (FII) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías.

además, en la Figura 17 se observa que las desviaciones estándar mayores se detectaron durante el primer muestreo.

8.2.3. Fracción de piritas (FIII)

Los minerales de sulfuro han tenido atención considerable debido a su potencial como reservorios y como fuente secundaria de metales pesados, dependiendo de las condiciones dominantes en el sedimento (Moore *et al.*, 1988; Huerta-Díaz y Morse, 1990). El azufre es convertido en diferentes tipos de sulfuros en condiciones anóxicas y estos tienen gran afinidad por los metales pesados que son liberados de otras fases del sedimento. Cuando las condiciones se vuelven óxicas, los metales son liberados, por lo que el comportamiento de los metales está fuertemente influenciado por la interacción con los sulfuros autigénicos. Esto es lo que hace que esta fracción sea considerada como biodisponible, aún cuando es extraída después de la fracción ligada a los silicatos (Huerta-Díaz y Morse, 1990).



Figura 17. Concentración de Zn en la fracción de silicatos (FII) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías.

El grado de piritización del metal (GPM) es una forma de estimar la cantidad de metal que está siendo incorporada desde la fase reactiva a la fracción de piritas y está influenciada por la presencia de otros minerales (por ejemplo los carbonatos, los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn) y el tamaño de partícula. Los valores calculados se presentan en la Tabla IV-1 del Anexo IV y se discutirán en el apartado de cada elemento.

8.2.3.1. Cadmio

La concentración de Cd asociado a las piritas fue significativamente mayor (p<0.05) en el sitio B durante el muestreo de agosto-septiembre, valor que representó 3 veces la concentración detectada en el mismo sitio durante el muestreo de marzo-abril (Tabla III-1, Anexo III). La distribución de los valores promedio en cada sitio durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre respectivamente, fueron (μ g/g ± DE): sitio A, 0.10 ± 0.01 y 0.12 ± 0.04; sitio B, 0.10

 \pm 0.01 y 0.28 \pm 0.04; sitio C, 0.13 \pm 0.05 y 0.14 \pm 0.05; y sitio D, 0.10 \pm 0.01 y 0.16 \pm 0.05.

Acorde a las concentraciones detectadas, el porcentaje de Cd ligado a piritas respecto a la sumatoria de las 4 fracciones fue marcadamente mayor en el sitio B durante el primer muestreo (8.3%), mientras que en los otros sitios los porcentajes fueron similares entre los dos muestreos (intervalo de 2.8 a 4.9%), aunque ligeramente mayores durante el segundo. En cuanto a las variaciones, las desviaciones estándar mayores se presentaron durante el segundo muestreo, aunque ésta fue alta en el sitio C durante el primer muestreo (Figura 18).

Los porcentajes de Cd en esta fracción fueron significativamente menores a los detectados en las fracciones reactiva y de silicatos. Ahora bien, al sumar las concentraciones de las fracciones biodisponibles (reactiva y de piritas), el intervalo de concentración fue de 0.58 a 0.71 μ g/g, valores que representaron porcentajes entre 17.5 a 21.1%. Este intervalo de concentración es ligeramente menor al encontrado por Soto-Jiménez (1998) (0.55-1.25 μ g/g), aunque los porcentajes son significativamente menores (<21.1% contra >60%), lo que sugiere que las concentraciones elevadas están asociadas a la resuspensión de una capa sedimentaria litogénica de hasta 20 cm, donde los niveles del metal son similares a lo encontrados en este estudio, como lo demostró Green-Ruíz (2000) al estudiar un núcleo en el Estero de Urías. Esta resuspensión está en relación al dragado hecho por el municipio de Mazatlán en el 2002 en el canal principal del puerto para mantener las condiciones de navegación para la actividad portuaria (Anónimo, 2002).

Los valores del GPM fluctuaron entre 15.2 y 21.3% durante el primer muestreo, y entre 20.5 y 39.3% durante el segundo muestreo (Tabla IV-1 del Anexo IV). Estos son relativamente altos, lo que sugiere que predominan las condiciones reductoras en los sedimentos superficiales, lo que hace que la producción de sulfuros sea permanente y que éstos se liguen al Cd que está siendo liberado desde otras fases, posiblemente de los componentes de la materia orgánica que están siendo degradados. Esta situación fue previamente sugerida por Soto-Jiménez y Páez-Osuna (2001a; 2001b) ya que los porcentajes de Cd



Figura 18. Concentración de Cd en la fracción de piritas (FIII) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías.

biodisponible fueron >60%, lo que atribuyeron a la oxidación de los sulfuros y, por ende, la liberación del metal.

8.2.3.2. Cobre

No detectaron diferencias significativas (p>0.05) se entre las concentraciones de Cu asociado a las piritas, aunque los valores ligeramente mayores durante el primer muestreo se observaron en los sitios C y D, y en los sitios A y B durante el segundo (ver Tabla III-2, anexo III). La distribución de los valores promedio en cada sitio durante los muestreos de marzo-abril y agostoseptiembre respectivamente, fueron ($\mu g/g \pm DE$): sitio A, 6.5 \pm 0.85 y 7.6 \pm 1.8; sitio B, 6.2 ± 0.39 y 7.6 ± 2.0 ; sitio C, 6.3 ± 0.60 y 5.9 ± 0.94 ; y sitio D, 6.4 ± 0.31 y 5.7 ± 1.1. Estas concentraciones representaron porcentajes similares respecto a la sumatoria de las 4 fracciones en todos los sitios, fluctuando entre 15.2 y 22.9%, mientras que las variaciones (como desviación estándar) mayores se detectaron durante el segundo muestreo en todos los sitios (Figura 19).



Figura 19. Concentración de Cu en la fracción de piritas (FIII) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías.

Los porcentajes de Cu asociado a piritas fueron menores a los detectados en la fracción reactiva (intervalo de 15.2 y 22.9% contra 25.6-40.4%), que sumado los porcentajes en ambas fracciones representan un intervalo de 44.3 a 60.8%, siendo el valor más alto en el sitio D durante el segundo muestreo. Las concentraciones sumadas de las dos fracciones biodisponibles fluctuaron entre 16.5 y 18.31 μ g/g, el cual es significativamente mayor al encontrado previamente por Soto-Jiménez (1998) (2.62-10.1 μ g/g) en los mismos sitios de estudio, valores que estuvieron mayormente asociados a la fracción de sulfuros y carbono orgánico y que representaron porcentajes entre 21 y 49%. Las diferencias encontradas entre los dos estudios pueden ser debidas a los esquemas de extracción secuencial utilizados, ya que las concentraciones totales son ligeramente mayores en este estudio. El esquema desarrollado por Tessier *et al.* (1979) no considera condiciones anóxicas en los sedimentos debido a que no separa los metales asociados a las piritas sino que los cuantifica junto con los asociados a la materia orgánica, mientras que el desarrollado por Huerta-Díaz y Morse (1990) utiliza

HNO₃ para extraer sólo los minerales asociados a los diferentes sulfuros. Así, el esquema de Tessier puede subcuantificar esta fracción ya que solo extrae los sulfuros solubles, lo cual no ocurre con el uso del ácido nítrico.

Esto es corroborado por los valores de GPM encontrados en los dos muestreos, en donde los valores resultaron similares en los dos casos y fluctuaron entre 32.0 y 44.7% (Tabla IV-1 del Anexo IV). Esto indica que hay altos porcentajes de Cu asociado a los sulfuros, dadas las condiciones anóxicas predominantes, y que potencialmente puede ser disueltos si el ambiente se vuelve óxico.

8.2.3.3. Mercurio

Las diferencias significativas (p<0.05) de Hg en la fracción de piritas se detectaron en el sitio A, siendo menor durante el muestreo de marzo-abril y mayor durante el muestreo de agosto-septiembre. También los valores fueron altos en los sitios C y D durante el primer muestreo, y en el sitio B durante el segundo aunque estadísticamente no hubo diferencias (Tabla III-3, Anexo III). La distribución de las concentraciones promedio en cada sitio durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre respectivamente, fueron (μ g/g ± DE): sitio A, 0.052 ± 0.013 y 0.094 ± 0.033; sitio B, 0.066 ± 0.003 y 0.078 ± 0.012; sitio C, 0.080 ± 0.014 y 0.071 ± 0.024; y sitio D, 0.085 ± 0.008 y 0.068 ± 0.001.

Aunque las concentraciones fueron mayores en los sitios A y B durante el primer muestreo, los porcentajes que representaron respecto a la sumatoria de todas las fracciones fueron similares (intervalo de 22.5 a 27.5%), lo que no ocurrió en los sitios C y D donde los porcentajes durante el primer muestreo prácticamente duplicaron los valores estimados en el segundo (32.4 contra 16.3%, y 33.5 contra 17.8%, respectivamente). Asímismo, en la Figura 20 se observa que las mayores desviaciones estándar fueron en los sitios A y C en los dos muestreos.

Al sumar las concentraciones de Hg en las fracciones reactiva y de piritas en los 4 sitios de este estudio, se obtiene un intervalo de concentración de 0.10 a $0.16 \mu g/g$, valores que representan aproximadamente el 50% de la concentración



Figura 20. Concentración de Hg en la fracción de piritas (FIII) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías.

total de las 4 fracciones detectada durante el primer muestreo mientras que este valor disminuye a aproximadamente el 25% en el caso del segundo muestreo. Dado que no existen reportes previos de concentraciones biodisponibles de Hg en sedimentos superficiales del Estero de Urías, los resultados se comparan con un estudio hecho en un núcleo de la Bahia de Todos los Santos en el Puerto de Ensenada, en Baja California Norte; en éste, Carreón-Martínez *et al.* (2001, 2002) encontraron una concentración promedio de 0.094 μ g/g (0.47 nmol/g) en la capa superficial del mismo (primeros 2.5 cm), al sumar las dos fracciones, el cual es similar al encontrado en este estudio. Mikac *et al.* (2000) sugieren que cuando los sulfuros ácidos volátiles están presentes, la mayor parte del Hg asociado a la fracción reactiva precipita como HgS insoluble, y eventualmente es transferido a la fracción de piritas, por lo que ocurre una sobreestimación de dicha fracción. Esto podría ser importante cuando el Hg asociado a la fracción reactiva es elevado, lo cual no ocurrió en este estudio.

Ahora bien, los valores de GPM de Hg fluctuaron entre 46.7 y 82.8% durante primer muestreo, y entre 51.4 y 65.7% durante el segundo, indicando que

Ia movilización del metal está fuertemente influenciada por las condiciones reductoras del sedimento. Carreón-Martínez *et al.* (2001) reportó un intervalo de 88 a 100% en el GPM de Hg en un núcleo de la Bahía de Todos los Santos en Ensenada (BC), por lo que la fracción de piritas fue el reservorio principal del metal. Esto es muy importante ya que es en estas condiciones en las que las bacterias sulfato reductoras metilan al Hg, produciendo Metl-Hg, especie orgánica que se ha comprobado sufre la biomagnificación a través de las tramas tróficas marinas y de alta toxicidad para la biota (Benoit *et al.*, 1999; Mackay y Fraser, 2000; Wang, 2002; Fitzgerald y Lamborg, 2005). Sin embargo, las concentraciones en estas fracciones no resultaron altas, considerando que las concentraciones naturales de Hg en los sedimentos pueden fluctuar entre 0.39 y 1.62 μg/g (Kot *et al.*, 1999).

8.2.3.4. Plomo

Las concentraciones significativamente menores (p<0.05) de Pb en la fracción de piritas se detectaron en los sitios A y D durante el muestreo de marzoabril, y en el sitio C durante el muestreo de agosto-septiembre (Tabla III-4, Anexo III). En cambio, los valores significativamente mayores (p<0.05) se detectaron en los sitios B y D durante el muestreo de agosto septiembre. Las concentraciones promedio en cada sitio durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre respectivamente, fueron (μ g/g ± DE): sitio A, 3.3 ± 0.09 y 4.1 ± 0.96; sitio B, 4.2 ± 0.35 y 5.4 ± 1.38; sitio C, 4.3 ± 0.13 y 3.4 ± 1.31; y sitio D, 3.3 ± 0.70 y 5.9 ± 0.80.

Aunque hubo marcadas diferencias en las concentraciones de Pb en los sitios A, B y C durante los dos muestreos, los porcentajes respecto a la suma de las 4 fracciones fueron similares, lo que no ocurrió en el sitio D ya que la concentración detectada en el muestreo de agosto-septiembre representó el doble que la del primer muestreo. Además, en la Figura 21 se observa que las variaciones, medidas como desviaciones estándar, fueron mayores durante el segundo muestreo en todos los sitios. Los porcentajes fueron similares a los detectados en la fracción reactiva, y significativamente menores a los encontrados



Figura 21. Concentración de Pb en la fracción de piritas (FIII) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías.

en la fracción de silicatos, lo que indica que la mayor parte del elemento queda inmovilizado asociado a minerales poco reactivos.

Dado que las concentraciones en las fracciones reactiva y de piritas fueron similares, los valores de GPM fueron similares fluctuando entre 49.0 y 56.7% en el primer muestreo, y entre 43.0 y 61.2% durante el segundo. Sin embargo, las concentraciones que pueden ser movilizadas desde la fracción de piritas cuando los sedimentos se vuelvan óxicos y sumadas a las concentraciones de la fracción reactiva, no son altos considerando los efectos de rango bajo (46.7 μ g/g) reportados por Long y Morgan (1990). Además, dado los reportes previos de concentraciones de Pb en los sitios del sistema lagunar (Soto-Jiménez, 1998) y la distribución del elemento que se encontró en este estudio, es claro que éste está siendo inmovilizado al ser llevado a formas químicas que se asocian a minerales poco reactivos bajo las condiciones predominantes.

8.2.3.5. Zinc

Las concentraciones significativamente mayores (p<0.05) de Zn en la fracción de piritas se detectaron en todos los sitios durante el muestreo de marzoabril, en un intervalo entre 3.6 y 4.7 veces mayores (Tabla III-5, Anexo III). Las concentraciones promedio en cada sitio durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre respectivamente, fueron (μ g/g ± DE): sitio A, 24.7 ± 0.94 y 6.7 ± 2.1; sitio B, $25.0 \pm 0.68 \text{ y} 6.9 \pm 0.51$; sitio C, $25.8 \pm 0.69 \text{ y} 7.2 \pm 0.97$; y sitio D, 24.0 \pm 0.94 y 5.0 \pm 0.93. En la Figura 22 se observa claramente las diferencias en las detectadas en los concentraciones dos muestreos. Acorde a estas concentraciones, los porcentajes de Zn respecto a la suma de las 4 fracciones fueron significativamente mayores durante el primer muestreo (entre 3.8 y 5.7 veces), ya que el intervalo fue de 10.6 a 13.7%, mientras que en el segundo muestreo el intervalo fue de 2.4 a 3.0%. Este comportamiento es contrario al que se observó en la fracción reactiva en los sitios A, B y C.

Al sumar las concentraciones de las dos fracciones, los valores del primer muestreo son ligeramente mayores al del segundo, aunque los intervalos no son marcadamente diferentes (28.3 a 38.0 μ g/g contra 21.8 a 28.6 μ g/g). En relación a las diferencias de concentración determinadas, los valores de GPM fueron significativamente mayores durante el primer muestreo (61.1 a 87.2 % contra 23 a 26.3%), lo que indica que hubo un liberación del metal debido a la oxidación de los sulfuros. Este comportamiento es similar en todos los metales, pero fue mas marcado en este caso debido a las altas concentraciones que se detectaron en ambas fracciones. Ahora, es claro que en época de lluvias las capas sedimentarias sufren una resuspensión por efecto de los vientos y de los aportes pluviales, que favorecen condiciones óxicas y la producción de sulfatos que conlleva la liberación de los metales asociados a los sulfuros (Huerta-Díaz y Morse, 1992; Burton *et al.*, 2006).

8.2.4. Fracción litogénica o residual (FIV)

Esta fracción contiene al metal inerte ya que éste se encuentra ligado a la red cristalina no reactiva, con enlaces muy fuertes que requiere de ataques



Figura 22. Concentración de Zn en la fracción de piritas (FIII) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías.

químicos con ácidos concentrados, calentamiento y presión para poder deshacerla, lo que solo ocurre en condiciones de laboratorio (Tessier *et al.*, 1979; Mahan *et al.*, 1987: Luoma, 1983).

8.2.4.1. Cadmio

No se detectaron diferencias significativas (p>0.05) en las concentraciones residuales de Cd en los sitios de estudio (Tabla III-5, Anexo III), con las mayores desviaciones estándar en los sitios A, B y D durante el primer muestreo como se observa en la Figura 23. Las concentraciones promedio en cada sitio durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre respectivamente, fueron (μ g/g ± DE): sitio A, 1.39 ± 0.31 y 1.36 ± 0.01; sitio B, 1.36 ± 0.01 y 1.36 ± 0.01; sitio C, 1.48 ± 0.32 y 1.36 ± 0.01; y sitio D, 1.29 ± 0.31 y 1.36 ± 0.01.

Los porcentajes que la fracción IV representó de Cd respecto a la suma de todas las fracciones fluctuaron entre 38.2 y 44.7%, que sumados a los porcentajes encontrados en la fracción de silicatos, alcanzan un intervalo entre 78.9 y 82.5%.



Figura 23. Concentración de Cd en la fracción residual (FIV) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías.

Es decir, la mayor parte del metal está ligado a los minerales inertes que lo mantienen inmóvil, por lo que el origen no está asociado a la biomasa fitoplanctónica sino a la resuspensión de la columna sedimentaria, dado que las concentraciones son similares a las encontradas por Green-Ruíz (2000) en secciones de hasta 18 cm de un núcleo tomado de un área cercana a los sitios de muestreo.

8.2.4.2. Cobre

Las concentraciones significativamente menores (p<0.05) de Cu residual se detectaron en el sitio D durante el muestreo de agosto-septiembre, mientras que las mayores (p<0.05) fueron en el sitio D durante el muestreo de marzo-abril y en los sitios B y C durante el segundo muestreo (Tabla III-2, Anexo III). Las concentraciones promedio en cada sitio durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre respectivamente, fueron (μ g/g ± DE): sitio A, 12.4 ± 3.4 y 10.2 ± 1.3; sitio B, 9.4 ± 0.34 y 15.4 ± 5.6; sitio C, 12.5 ± 6.1 y 15.0 ± 3.9; y sitio D, 15.5 ±

0.93 y 7.4 \pm 3.4. Asímismo, las menores desviaciones estándar se presentaron en los sitios B y D durante el primer muestreo y en el sitio A durante el segundo (Figura 24).

Las concentraciones anteriores representaron porcentajes entre el 26.2 y 41.9% respecto a la sumatoria de todas las fracciones, que sumados a los porcentajes obtenidos en la fracción de silicatos, resultan en un intervalo de 39.2 a 55.7%, con un promedio de 50%. Entonces, considerando que la sumatoria total de las fracciones varió entre 28.31 y 36.85 μ g/g (similares a las totales, Tabla 11), tanto las concentraciones biodisponibles como las residuales son bajas, ya que están por debajo de las concentraciones de bajo efecto para sedimentos (34 μ g/g) reportado por Long y Morgan (1990), por lo que los impactos antropogénicos todavía no son altos.

8.2.4.3. Mercurio

El Hg residual exhibió cierta variación entre los muestreos ya que las concentraciones significativamente menores (p<0.05) se detectaron en todos los sitios durante el muestreo de marzo-abril. Durante el muestreo de agosto-septiembre, las concentraciones detectadas en los sitios C y D fueron significativamente mayores (p<0.05) respecto a los sitios A y B (Tabla III-3, Anexo III). Las concentraciones promedio en cada sitio durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre, respectivamente, fueron (μ g/g ± DE): sitio A, 0.054 ± 0.022 y 0.16 ± 0.019; sitio B, 0.040 ± 0.005 y 0.10 ± 0.015; sitio C, 0.053 ± 0.014 y 0.23 ± 0.002; y sitio D, 0.055 ± 0.010 y 0.22 ± 0.010. Asímismo, las menores desviaciones estándar se presentaron en los sitios B y D durante el primer muestreo y en el sitio C durante el segundo (Figura 25).

Con respecto a la sumatoria, los porcentajes de todas las fracciones fluctuaron entre 16.5 y 24.2% en el primer muestreo y entre 30 y 56.5% en el segundo muestreo. La suma de porcentajes de las fracciones de silicatos y la residual da un intervalo de 46.4 y 73%, los más altos en el segundo muestreo. Las concentraciones totales de Hg detectadas estuvieron por encima de las consideradas que provocan efectos de rango medio (Long y Morgan, 1990), pero







Figura 25. Concentración de Hg en la fracción residual (FIV) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías.

la mayor parte está asociada a minerales no reactivos, por lo que los efectos adversos podrían no ser significativos.

8.2.4.4. Plomo

Las concentraciones significativamente mayores (p<0.05) de Pb residual se detectaron en todos los sitios durante el muestreo de marzo-abril, aunque la diferencia mas marcada se dio en el sitio D (ver Tabla III-4, anexo III). Las concentraciones promedio en cada sitio durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre respectivamente, fueron (μ g/g ± DE): sitio A, 28.0 ± 1.1 y 23.8 ± 6.1; sitio B, 28.6 ± 0.03 y 25.2 ± 2.6; sitio C, 28.7 ± 0.29 y 24.4 ± 6.4; y sitio D, 28.7 ± 0.29 y 17.7 ± 3.2.

Las mayores desviaciones estándar se obtuvieron durante el segundo muestreo (Figura 26), mientras que las concentraciones representaron un intervalo de porcentajes (respecto a la sumatoria de las fracciones) entre 36.6 y 60.8%. Sumando la fracción de silicatos con la residual, el intervalo fluctúa entre 77.2 y 86.4%, lo que confirma que el Pb está siendo inmovilizado asociado a minerales poco reactivos del sedimento por procesos autigénicos y que el aporte antropogénico ha sido muy bajo en años recientes.

8.2.4.5. Zinc

Las concentraciones significativamente menores (p<0.05) de Zn residual se detectaron en los sitios C y D durante el muestreo de marzo-abril, mientras que las mayores en los sitios B y C durante el muestreo de agosto-septiembre (Tabla III-5, Anexo III). Las concentraciones promedio en cada sitio durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre respectivamente, fueron (μ g/g ± DE): sitio A, 154 ± 36.1 y 167 ± 29.6; sitio B, 143 ± 5.2 y 203.5 ± 79.4; sitio C, 122 ± 11.8 y 225 ± 67.4; y sitio D, 120 ± 11.7 y 155 ± 32.2. Asímismo, en la Figura 27 se observa que las mayores variaciones, medidas como desviaciones estándar, se presentaron en todos los sitios durante el segundo muestreo, aunque también fueron altas en el sitio A durante el primer muestreo.



Figura 26. Concentración de Pb en la fracción residual (FIV) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías.



Figura 27. Concentración de Zn en la fracción residual (FIV) en los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías.
Los porcentajes que estas concentraciones representaron un intervalo de 53.0 a 75.9%, valores significativamente mayores a los encontrados en las fracciones reactiva y de piritas. Así mismo, al sumar los porcentajes encontrados en las fracciones de silicatos y residual, el intervalo fluctúa entre 82.3 a 90.3% por lo que prácticamente todo el metal está inmovilizado. Aunque las concentraciones totales estuvieron por encima de los niveles que provocan efectos de rango bajo para sedimentos reportadas por Long y Morgan (1990), estuvieron muy por debajo del rango considerado de mediano efecto (410 μ g/g) y la mayor parte es no disponible para la biota siendo de un riesgo mínimo para los organismos marinos.

8.3. Comparación de las concentraciones biodisponibles de metales con las encontradas en otros sistemas costeros

Las concentraciones biodisponibles de metales en los sedimentos se consideran aquellas que son accesibles a la biota y que pueden llegar a tener un efecto adverso en los organismos, ya que están asociadas a componentes que pueden liberarlos bajo ciertas condiciones (Tessier et al., 1979; Luoma 1989). Dado que el metal asociado a las piritas puede ser liberado cuando las condiciones se vuelven óxicas (Huerta-Díaz y Morse, 1990), se sumaron las concentraciones de metales asociadas a la fracción reactiva y a la fracción de piritas obtenidas en este estudio, y se compararon con las encontradas en algunas regiones del mundo y de México (Tabla 18).

Las concentraciones de Cd biodisponible fueron menores a las encontradas en otros sistemas costeros del mundo, pero sobre todo a los reportados en otros sistemas costeros del Golfo de California, en magnitudes que representaron aproximadamente la mitad. El valor máximo detectado fue inferior al reportado por Soto-Jiménez (1998) en los mismos sitios del sistema lagunar pero similar a la concentración promedio detectada en un área adyacente al Estero de Urías por Green-Ruíz (2000), lo que indica que el metal ha sido distribuido en la laguna por una resuspensión y posterior depositación.

En cuanto a las concentraciones biodisponibles de Cu, el intervalo encontrado en este estudio es similar al observado en el Estuario de Hong Kong

Sistema costero	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn	Método de extra- cción secuencial
Estuario Hong Kong, China ¹	_	19.8	_	24.0	56.6	Tessier <i>et al.</i> (1979)
Costas del suroeste de Taiwan ²	—	0.41-16.73	—	0.73-21.82	3.6-56.4	Loring y Rantala (1988)
Bahia de Seine, Francia ³	—	1925	—	105	930	Ure <i>et al</i> . (1993)
Bahía Blanca, Argentina ⁴	0.06-1.55	4.7-9.1	—	2.05-6.94	15.2-27.7	Maddock y Lopes (1988)
Bahía de Todos Los Santos, Ensenada, BCN ^{5,6}		—	0.094	_	—	Huerta-Diaz y Morse (1990)
Area adyacente Bahía de Guaymas, Son ^{7,8}	1.7	3.1	0.090	15.8	—	Tessier <i>et al.</i> (1979)
Laguna Altata-Ensenada del Pabellón, Sin ⁹	<ld-2.5< td=""><td>0.2-5.3</td><td>—</td><td>0.8-72.4</td><td>1.5-23.6</td><td>Szefer <i>et al</i>.(1995)</td></ld-2.5<>	0.2-5.3	—	0.8-72.4	1.5-23.6	Szefer <i>et al</i> .(1995)
Laguna de Ohuira y Topolobampo, Sin ⁹	1.2	3.1	_	24.9	19.4	Szefer <i>et al.</i> (1995)
Bahía La Paz, BCS ¹⁰	1.3	2.6	—	20.8	6.2	Szefer <i>et al.</i> (1995)
Bahía de Guaymas, Son ¹⁰	1.4	24.3	—	35.5	26.9	Szefer <i>et al</i> .(1995)
Area adyacente Estero de Urías, Maz, Sin ¹⁰	0.7	2.0	—	21.2	14.5	Szefer <i>et al</i> .(1995)
Estero de Urías, Mazatlán, Sin ¹¹	0.55-1.25	2.62-10.1	—	2.1-15.6	6.9-35.3	Tessier <i>et al.</i> (1979)
Estero de Urías, Mazatlán, Sin (este estudio)	0.68-0.71	16.0-18.3	0.10-0.16	6.5-11.0	21.7-38.0	Huerta-Diaz y Morse (1990)

Tabla 18. Concentraciones de metales biodisponibles (μ g/g) en diversos sistemas costeros del mundo y de México.

¹Liu *et al.* (2003); ²Fang y Hong, (1999); ³Caplat *et al.* (2005); ⁴Marcovecchio y Ferrer (2005); ⁵Carreón-Martínez *et al.* (2001); ⁶Carreón-Martínez *et al.* (2002); ⁷García-Rico *et al.* (2004); ⁸García-Rico *et al.* (2006); ⁹Green-Ruíz (2000); ¹⁰Green-Ruíz (2000); ¹¹Soto-Jiménez (1998). (Liu *et al.*, 2003) y en las costas del sureste de Taiwán (Fang y Hong, 1999), pero muy inferior al de la Bahía de Seine en Francia (Caplat *et al.*, 2005), área considerada como altamente contaminada por este elemento. En comparación con otros sistemas costeros del Golfo de California, el intervalo encontrado es superior a los promedios de la Laguna de Ohuira-Topolobampo y la Bahía La Paz pero ligeramente inferior al reportado en la Bahía de Guaymas (Green-Ruíz, 2000). Ahora, las concentraciones fueron mayores a los previamente reportados en los mismos sitios del sistema lagunar por Soto-Jiménez (1998) y muy por encima de los encontrados por Green-Ruíz (2000) en un área adyacente al Estero de Urías, lo que significa que hay una fuente puntual en el sistema lagunar, posiblemente relacionada con las industrias procesadoras de alimentos (Páez-Osuna, 1996).

El intervalo encontrado de Hg biodisponible fue ligeramente mayor a los promedios encontrados en la Bahía de Todos los Santos (Carreón-Martínez et al., 2001; 2002) y en un área adyacente a la Bahía de Guaymas (García-Rico *et al.*, 2006), aunque el valor máximo de este estudio fue casi dos veces los promedios reportados en esos sistemas lagunares. Estos niveles no son considerados graves según los criterios reportados para sedimentos (Long y Morgan, 1990) pero pueden llegar a ser importantes dado las condiciones reductoras de los sedimentos, en las que se puede producir y luego bioacumular cantidades importantes de metil-Hg.

En el Estuario de Hong Kong (Liu *et al.*, 2003) y en las costas del sureste de Taiwán (Fang y Hong, 1999) se encontraron el doble de concentraciones de Pb biodisponible y en la Bahía de Seine en Francia (Caplat *et al.*, 2005) 10 veces menos, respecto al valor máximo encontrado en este estudio. Aunque el intervalo fue mayor al reportado en la Bahía Blanca en Argentina (Marcovecchio y Ferrer, 2005), las concentraciones encontradas fueron inferiores a las de otros sistemas lagunares del Golfo de California y al de un área adyacente al Estero de Urías (Green-Ruíz, 2000), incluso a las previamente reportadas en los mismos sitios de estudio (Soto-Jiménez, 1998). Los datos del área adyacente y los encontrados en este estudio son contradictorios ya que la resuspensión y posterior depositación, debió producir concentraciones similares, como ocurrió con el Cd.

Las concentraciones de Zn biodisponible fueron inferiores a las del Estuario de Hong Kong (Liu et al., 2003) y las costas del sureste de Taiwán (Fang y Hong, 1999). Por otra parte, las concentraciones de este estudio resultaron ligeramente superior a las de la Bahía Blanca en Argentina (Marcovecchio y Ferrer, 2005), pero significativamente menores a las encontradas en la Bahía de Seine en Francia (Caplat et al., 2005). Ahora respecto a otros sistemas costeros del Golfo de California, las concentraciones fueron ligeramente mayores, aunque en el caso de la laguna de La Paz los valores de esta última fueron 4 veces superiores. Además, algunas concentraciones fueron similares a las reportadas en los mismos sitios de estudio por Soto-Jiménez (1998), aunque el rango encontrado en este estudio fue más estrecho y su valor promedio fue 2 veces la concentración encontrada en el área adyacente al sistema lagunar por Green-Ruíz (2000). El hecho de que las concentraciones biodisponibles se mantengan aproximadamente en los mismos niveles respecto a lo encontrado previamente indica que no hay aportes antropogénicos significativos y que las concentraciones más elevadas detectadas en este estudio pudieron relacionarse con el método de digestión empleado en los sedimentos, que permitió la completa solubilización del metal.

8.4. Comparación entre las concentraciones de metales totales y las de las fracciones geoquímicas obtenidas en los sedimentos superficiales

Haciendo una comparación de las concentraciones determinadas por la digestión completa de los sedimentos y las obtenidas por la sumatoria de las fracciones de la extracción secuencial, se puede hacer una estimación del posible error en las determinaciones a través de los dos métodos. En el Anexo V (Tablas V-1 y V-2) se muestran los resúmenes estadísticos de las concentraciones de metales obtenidas de las dos maneras.

En la Tabla 19 se muestran las diferencias y su promedio (tanto en concentración como en porcentaje), calculadas por la resta de las concentraciones determinadas por la suma de las fracciones geoquímicas de la extracción secuencial a las determinadas por la digestión completa de los sedimentos,

Tabla 19. Diferencias en las concentraciones de metales (μg/g) determinadas por la suma de las fracciones geoquímicas y la digestión completa de los sedimentos superficiales de los sitios de estudio, durante los dos muestreos en el Estero de Urías^{1,2}.

Muestreo	Sitio	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn
Marzo-Abril	А	0.38	0.52	-0.02	-0.92	0.82
		(10.4)	(1.5)	(-6.8)	(-1.8)	(0.4)
	в	0.25	-3.97	-0.03	-1.67	-59.95
	U	(7.4)	(-12.8)	(-11.3)	(-3.3)	(-27.9)
	С	-0.03	-1.70	0.05	0.85	-94.47
	U	(-0.08)	(-5.0)	(19.2)	(1.6)	(-50.2)
	D	-0.03	6.22	0.02	-6.88	8.98
	D	(-1.1)	(16.3)	(7.2)	(-14.6)	(4.0)
Agosto-Septiembre	A	0.21	-0.74	-0.03	-0.53	-18.51
		(6.2)	(-2.2)	(-6.9)	(-1.0)	(-8.3)
	В	0.11	-3.24	-0.10	-1.23	-36.87
		(3.3)	(-8.8)	(-26.6)	(-2.6)	(-13.8)
	С	0.27	-6.38	-0.06	-2.26	-27.51
		(8.0)	(-16.1)	(-19.7)	(-4.6)	(-9.3)
	Р	0.07	-4.50	-0.07	-1.87	-40.32
	D	(2.0)	(-15.9)	(-17.4)	(-3.9)	(-19.7)
		0.15	-1.72	-0.03	-1.81	-33,48
	Promedio	(4.6)	(-5.0)	(-9.7)	(-3.7)	(-14.6)
	DE	0.15	3.89	0.04	2.26	33.20

^{1.} Diferencia= Σ fracciones geoquímicas – digestión total.

^{2.} Entre paréntesis, la diferencia (Σ fracciones geoquímicas – digestión total), en pordentaje.

durante los dos muestreos. Se observa que diferencias fueron negativas en la mayoría de los metales (Cu, Hg, Pb y Zn excepto Cd). Las menores diferencias se observaron para Cd y Hg, con promedios de 0.15 ± 0.15 y -0.03 ± 0.04 µg/g, respectivamente; mientras que las diferencias para Cu y Pb tuvieron valores intermedios con promedios de -1.72 ± 3.89 y -1.81 ± 2.26 µg/g, respectivamente. Finalmente, las mayores diferencias se observaron para el caso de Zn, con un promedio de -33.48 ± 33.20 µg/g.

Además, las variaciones fueron mayores a través de las fracciones geoquímicas ya que los coeficientes de variación en la cuantificación total variaron entre 0.50 a 4.75%, mientras que en la secuencial el intervalo fue de 4.75 a

13.34%. Estas variaciones son acordes a cada técnica de cuantificación ya que la extracción secuencial involucra mas etapas que en la total, por lo que las posibilidades de errores son mayores, produciendo una sub-estimación.

Similarmente, Soto-Jiménez (1998) encontró que las diferencias entre las concentraciones determinadas por un esquema de extracción secuencial y por digestión total de estos cinco metales, fueron negativas y mayores para los casos de Pb y Zn, mientras que en el caso de Cu el valor también fue similar a la encontrada de este estudio.

8.5. Concentración de metales disueltos y suspendidos en el agua

El agua es el reservorio abiótico donde las concentraciones de metales son más bajas debido al ambiente químico que los hace precipitar dadas las condiciones que predominan en el agua marina (pH, salinidad, entre otras). En el agua existen dos fases, la disuelta donde los metales se encuentran en formas libres y/o ligados a componentes inorgánicos y orgánicos solubilizados, y la suspendida donde se encuentran ligados a diversos componentes no disueltos. La concentración en cada fase dependerá de factores como la concentración de metales, y las concentraciones de la materia orgánica e inorgánica disuelta y suspendida (Hirose, 2007). En la Tabla 20 se presentan las concentraciones de las dos fases en las aguas obtenidas durante los dos muestreos en el Estero de Urías, y se observa que en general, las concentraciones de metales en la fase suspendida son mayores a las detectadas en la fase disuelta. A continuación se muestran los resultados de las concentraciones para cada metal.

8.5.1. Cadmio

El intervalo de concentración de cadmio disuelto fue de 0.25 ± 0.01 a $0.74 \pm 0.01 \mu g/L$, mientras que en la fase suspendida fue de $1.39 \pm 0.08 \mu g/L$ a $1.77 \pm 0.05 \mu g/L$. Las concentraciones de cadmio disuelto significativamente menores (p<0.05) se detectaron en los sitios A y B durante el primer muestreo y en los cuatro sitios durante el segundo muestreo. Sin embargo, y aunque las

Fase	Muestreo	Sitio	Cadmio	Cobre	Mercurio	Plomo	Zinc
Disuelto	Marzo-abril	А	$0.25^{a} \pm 0.01$	$2.62^{ab} \pm 0.02$	$1.02^{a} \pm 0.02$	$2.02^{a} \pm 0.16$	$0.43^{ab} \pm 0.03$
		В	$0.26^{a} \pm 0.01$	$2.71^{ab} \pm 0.10$	$1.01^{a} \pm 0.01$	1.46 ^a ± 0.55	$0.41^{ab} \pm 0.01$
		С	$0.72^{b} \pm 0.02$	$2.76^{ab} \pm 0.16$	$0.64^{a} \pm 0.12$	1.57 ^a ± 0.79	$0.31^{a} \pm 0.01$
		D	$0.74^{b} \pm 0.01$	$2.80^{ab} \pm 0.01$	$0.88^{a} \pm 0.06$	$3.27^{ab} \pm 0.02$	$0.58^{b} \pm 0.01$
Promedio del	muestreo		0.49 ± 0.26	2.72 ± 0.10	0.89 ± 0.17	2.08 ± 0.85	0.43 ± 0.10
	Agosto-septiembre	А	$0.30^{a} \pm 0.01$	$3.61^{b} \pm 0.39$	$1.06^{a} \pm 0.02$	$1.48^{a} \pm 0.22$	$1.79^{d} \pm 0.06$
		В	$0.30^{a} \pm 0.02$	$3.45^{b} \pm 0.22$	$1.06^{a} \pm 0.02$	$2.32^{ab} \pm 0.46$	$0.50^{b} \pm 0.09$
		С	$0.31^{a} \pm 0.01$	1.75 ^a ± 0.85	$1.05^{a} \pm 0.03$	$2.70^{ab} \pm 1.70$	$1.32^{c} \pm 0.09$
		D	$0.34^{a} \pm 0.01$	$2.74^{a} \pm 0.04$	$1.05^{a} \pm 0.01$	$3.64^{ab} \pm 0.51$	$1.47^{c} \pm 0.04$
Promedio del	muestreo		0.31 ± 0.02	3.01 ± 0.61	1.06 ± 0.02	2.78 ± 1.04	1.27 ± 0.51
Suspendido	Marzo-abril	А	$1.70^{d} \pm 0.28$	$13.58^{f} \pm 0.70$	$2.23^{b} \pm 0.15$	$8.92^{\circ} \pm 0.65$	$2.09^{e} \pm 0.01$
		В	$1.53^{cd} \pm 0.04$	$4.79^{cd} \pm 0.35$	$2.22^{b} \pm 0.15$	$8.44^{c} \pm 0.01$	$2.13^{e} \pm 0.04$
		С	1.39 ^c ± 0.08	$7.24^{e} \pm 0.54$	$2.23^{b} \pm 0.14$	$9.08^{\circ} \pm 0.01$	$2.17^{e} \pm 0.05$
		D	$1.54^{cd} \pm 0.02$	7.73 ^e ± 0.10	$2.30^{b} \pm 0.23$	$10.24^{cd} \pm 0.65$	$2.18^{e} \pm 0.02$
Promedio del	muestreo		1.54 ± 0.16	8.24 ± 3.49	2.24 ± 0.13	9.17 ± 0.79	2.14 ± 0.05
	Agosto-septiembre	А	$1.55^{cd} \pm 0.04$	$3.05^{bc} \pm 0.03$	$2.26^{b} \pm 0.19$	4.43 ^b ± 1.25	$3.46^{f} \pm 0.02$
		В	$1.47^{cd} \pm 0.02$	$5.13^{d} \pm 0.02$	$2.34^{b} \pm 0.01$	$4.13^{b} \pm 0.11$	$3.58^{f} \pm 0.07$
		С	1.59 ^{cd} ± 0.01	$3.07^{bc} \pm 0.16$	$2.46^{b} \pm 0.15$	$4.58^{b} \pm 0.34$	$3.55^{f} \pm 0.03$
		D	1.77 ^d ± 0.05	$5.30^{d} \pm 0.06$	$2.56^{b} \pm 0.03$	12.61 ^d ± 0.35	$3.62^{f} \pm 0.07$
Promedio del	muestreo		1.59 ± 0.12	4.14 ± 1.15	2.41 ± 0.15	6.56 ± 3.76	3.55 ± 0.07
Promedio glo	bal		0.98 ± 0.62	4.53 ± 2.86	1.65 ± 0.70	5.15 ± 3.51	1.85 ± 1.20

Tabla 20. Concentraciones de metales (μg/L) en las fases disuelta y suspendida de las muestras de agua recolectadas en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa¹.

^{1.} Diferente superíndice de los promedios por columna para cada metal, indica diferencia significativa (p<0.05).

concentraciones en los sitios C y D durante el primer muestreo fueron significativamente mayores (p<0.05) respecto a los sitios A y B, sus valores fueron significativamente menores a las concentraciones suspendidas en todos los sitios durante ambos muestreos. En cambio, las concentraciones de Cd suspendido fueron similares entre los sitios de los dos muestreos, aunque se observó variación significativa (p<0.05) entre los sitios A y C durante el primer muestreo y en el sitio D durante el segundo muestreo.

Las relaciones de metales disueltos/suspendidos fueron inversas a las previamente reportadas por Osuna-López *et al* (1989) en muestras de agua de sitios similares a los estudiados en el presente trabajo, ya que las concentraciones reportadas fueron mayores en la fase disuelta (0.04-2.0 µg/L) respecto a la suspendida (0.05-0.06 µg/L). Estas diferencias parecen estar muy relacionadas con las diferencias encontradas en las concentraciones de Cd en los sedimentos superficiales, ya que en el presente estudio las concentraciones fueron entre 2 y 3 veces mayores a las previamente reportadas en sitios similares en el sistema lagunar (Osuna-López *et al.*, 1986; Soto-Jiménez y Páez-Osuna, 2001a, 2001b), por lo que las concentraciones mayores en la fase suspendida son acordes a estos datos.

Sumando las concentraciones de Cd en las fases disuelta y suspendida durantes los muestreos de abril-marzo y agosto-septiembre en los 4 transectos de muestreo, se obtuvieron los siguientes valores promedio (μ g/L) respectivamente: sitio A 1.95 y 1.85; sitio B 1.89 y 1.77; sitio C 2.11 y 1.90; y sitio D 2.28 y 2.11. Estas concentraciones son significativamente mayores a las encontradas en aguas superficiales del Golfo de Suez reportadas por El-Moselhy y Gabal (2004) (0.11-0.54 μ g/L), en aguas superficiales del mar Rojo (0.18-0.54 μ g/L) y del Golfo de Aqaba (0.08-0.18 μ g/L) reportadas por Shriadah *et al* (2004) y en aguas superficiales del Golfo de Salerno en Italia (<LD a 0.15 μ g/L) reportadas por Locatelli *et al* (1999).

En cambio, en estudios realizados en aguas de surgencias en zonas adyacentes al Golfo de California (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1996; Segovia-Zavala *et al.*, 1998), se encontraron niveles significativamente mayores de Cd

totales respecto a los de este estudio (intervalo de 3.4 a 18.7 μ g/L), niveles que estuvieron asociados a florecimientos de fitoplancton. Considerando los resultados obtenidos de Cd en los sedimentos superficiales de este estudio, el origen del metal no puede estar asociado a florecimientos de fitoplancton ya que la mayor parte del metal está ligado a los minerales inmóviles, las fracciones litogénicas. Aparentemente tampoco hay una fuente antropogénica permanente de Cd en el sistema lagunar de Urías, a diferencia de lo que fue detectado en un estuario de Sabah en Malasia (Hashmi *et al.*, 2002), donde las concentraciones totales de Cd en las aguas fluctuaron entre 400 y 450 μ g/L, asociadas a descargas a través del río. Las formas disueltas principales de Cd están asociadas a complejos de cloruros, pero las especies mas biodisponibles son los iones libres (Cd²⁺) cuya concentración es función de la salinidad (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1996).

8.5.2. Cobre

Las concentraciones significativamente mayores (p<0.05) de Cu disuelto se detectaron en los sitios A y B durante el muestreo de agosto-septiembre, mientras que la menor fue en el sitio C durante el mismo muestreo. Las concentraciones de los 4 sitios fueron similares durante el muestreo de marzo-abril. El intervalo de concentración en esta fase varió de 1.75 ± 0.85 a $3.61 \pm 0.39 \mu g/L$. Respecto a las concentraciones de Cu suspendido, hubo un incremento significativo (p<0.05) respecto al disuelto excepto en los sitios A y C durante el segundo muestreo, siendo detectadas las concentraciones mayores en los sitios A, C y D durante el primer muestreo. El intervalo de concentración de este metal en la fase suspendida fue de 3.05 ± 0.03 a $13.58 \pm 0.70 \mu g/L$.

Comparando los niveles de Cu por la relación disuelto/suspendido encontrados en el presente estudio con los previamente reportados en sitios comunes del sistema lagunar (Osuna-López *et al.*, 1989), se observa que ésta cambió significativamente pues pasó de 0.79/1.00 a 1.785/3.07 en el nivel mínimo, mientras que pasó de 2.30/4.45 a 2.6/13.6 en el nivel máximo. Esto es acorde con la variación encontrada en las concentraciones de Cu en los sedimentos, ya que estas se incrementaron en aproximadamente 3 veces desde 1986 a 2006.

Asímismo, es acorde con el aumento significativo en las concentraciones Cu en la fracción biodisponible, los porcentajes de Cu biodisponible en los sedimentos aumentó de valores <0.5 μ g/g en 1986 (Osuna-López *et al.*, 1986) a niveles de aproximadamente 10 μ g/g en el presente estudio. Esto significa que los eventos de resuspensión de la capa superficial sedimentaria producen aumentos de concentración del metal en las dos fases de la columna de agua.

Las concentraciones totales de Cu en aguas marinas es muy variable, desde niveles de 0.1 µg/L en aguas pristinas hasta 176 µg/L en aguas costeras altamente impactadas por actividades antropogénicas (Bryan y Langston, 1992). La suma de las concentraciones disuelta y suspendida en las muestras de aguas resultó en los siguientes valores promedio, durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre, respectivamente (μ g/L): sitio A 16.20 y 6.66, sitio B 7.50 y 8.58, sitio C 10.00 y 4.82, y sitio D 10.53 y 8.04. Se observa una variación temporal en las concentraciones totales de Cu en las aguas, siendo las concentraciones mayores en el muestreo de marzo-abril, siendo más notoria en los sitios A y C. El-Moselhy y Gabal (2004) encontraron un comportamiento similar en las concentraciones de Cu totales al de este estudio, en aguas superficiales del Golfo de Suez aunque los niveles fueron ligeramente menores (intervalo de 0.77 a 8.39 µg/L). El comportamiento y los niveles encontrados en este estudio son similares a los reportados por Locatelli et al (1999) en aguas superficiales del Golfo de Salerno en Italia, donde el intervalo fue de 1.0 a 4.0 μ g/L en la época de verano y de 3.90 a 19.8 µg/L en la época de frías secas. Las concentraciones mas altas de Cu en las aguas del Estero de Urías en la época de frías-secas respecto a la época de cálidas-lluvias puede ser debido a un efecto de dilución ya que la evaporación constante hace que se eleve la concentración de Cu, como ocurre con la salinidad, mientras que en la época de lluvias hay un aporte de agua que causa el efecto de dilución.

La especie más biodisponible de Cu en aguas marinas es el ión libre (Cu²⁺), pero es muy sensible al acomplejamiento por quelantes orgánicos o en condiciones de alta salinidad por quelantes inorgánicos (Bryan y Langston, 1992).

8.5.3. Mercurio

Las concentraciones menores de Hg disuelto se detectaron en los sitios C y D ($0.64 \pm 0.12 \text{ y} 0.88 \pm 0.06 \mu \text{g/L}$, respectivamente) durante el primer muestreo aunque no resultaron significativas (p>0.05), mientras que en los otros sitios las concentraciones fueron similares (alrededor de $1.05 \mu \text{g/L}$) en los dos muestreos. No se detectó variación significativa (p>0.05) en las concentraciones de Hg en la fase suspendida en los cuatro sitios durante los dos muestreos, pero su aumentó fue significativo (p<0.05) respecto a la fase disuelta ya que representaron el doble de la concentración de ésta. La suma de las dos fases en los cuatro sitios resulta en un intervalo de concentración de Hg siguiente, durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre, respectivamente (μ g/L): sitio A de 3.25 y 3.32; sitio B de 3.23 y 3.40; sitio C de 2.87 y 3.51; y sitio de D 3.18 y 3.61.

Las concentraciones totales de mercurio en aguas marinas fluctúan entre niveles de 0.001 μ g/L en aguas oceánicas hasta 16 μ g/L en aguas de sistemas costeros donde se desarrollan grandes actividades industriales (Bryan y Langston, 1992). Las concentraciones de Hg disuelto son 2 veces mayores a las reportadas por Cossa et al (2004) en muestras superficiales del Golfo Céltico en el sur de Irlanda e Inglaterra, y entre 5 y 9 veces las concentraciones reportadas en zonas de yates en la Bahía de Gijón, en España (intervalo de 0.12 a 13 µg/L) reportadas por Bravo-Sánchez et al (2004). Un estudio realizado en la Bahía de Long Island EU, demostró que la mayor parte del mercurio provenía de la deposición atmosférica y de los aportes terrígenos (Balcom et al., 2004), lo cual es acorde a los datos encontrados en este estudio, ya que las concentraciones de Hg fueron mayores en la época de lluvias cuando tanto el aporte terrígeno como el atmosférico son mayores. Las concentraciones de Hg en las aguas también coinciden con los encontrados en los sedimentos, donde las concentraciones se duplicaron durante la época de lluvias debido al aporte terrígeno y en menor medida por la resuspensión de la capa superficial de los sedimentos. Generalmente la distribución y concentración de mercurio en los cuerpos de agua costeros es dominada por la adsorción en materiales suspendidos (Bryan y Langston, 1992).

8.5.4. Plomo

El intervalo de concentración de Pb disuelto varió de 1.46 ± 0.55 a 3.64 ± $0.51 \mu g/L$, detectando las concentraciones significativamente menores (p<0.05) en los sitios B y C durante el muestreo de marzo-abril, y en el sitio A durante el las muestreo de agosto-septiembre, mientras concentraciones que significativamente mayores (p<0.05) se detectaron en el sitio D durante ambos muestreos. El intervalo de concentración de Pb suspendido fluctuó de 4.13 ± 0.11 a 12.61 \pm 0.35 µg/L. Las concentraciones de Pb en esta fase tuvieron un comportamiento diferente al disuelto, ya que las significativamente menores (p<0.05) se detectaron en los sitios A, B y C durante el muestreo de agostoseptiembre. En cambio, las mayores concentraciones (p<0.05) de Pb en la fase suspendida se detectaron en el sitio D en ambos muestreos, aunque los valores detectados durante el muestreo de marzo-abril fueron mas homogéneos entre si. El aumento de las concentraciones durante la época de frías-lluvias puede ser debido a eventos de resuspensión sedimentaria.

Las concentraciones detectadas en este estudio estuvieron muy por encima de las previamente reportadas en aguas del sistema lagunar por Osuna-López et al. (1989) cuyo intervalo fue de 1.9 a 3.0 µg/L. Estos incrementos son acordes a los niveles de Pb en los sedimentos superficiales e indican que los eventos de resuspensión provocan la movilización de parte del Pb contenido en este reservorio. Locatelli et al (1999) encontró en aguas superficiales del Golfo de Salerno en Italia, un intervalo de concentración de 1.96 a 19.92 µg/L durante la época de frías y de 0.97 a 4.03 μ g/L en el verano. Ahora bien, comparando las concentraciones totales de este estudio con reportes de otras regiones del mundo, las encontradas en este estudio son significativamente mayores a las de las aguas superficiales del Golfo de Suez (intervalo de 1.84 a 2.57 µg/L) (El-Moselhy y Gabal, 2004), y de las aguas superficiales del mar Rojo (intervalo de 0.29-0.43 μg/L) y del Golfo de Aqaba (0.33-0.39 μg/L) (Shriadah *et al.*, 2004). Sin embargo, son significativamente menores a las concentraciones reportadas en el estuario de Sabah en Malasia (Hashmi et al., 2002), con promedios de 400 y 570 µg/L en aguas usadas para la acuacultura, niveles que fueron asociados a descargas antropogénicas. Las formas disueltas mas comunes de Pb son PbCO₃ y PbOH, aunque las formas di y tri alquiladas pueden llegar a dominar dependiendo del pH y la salinidad dominante (Bryan y Langston, 1992).

8.5.5. Zinc

El intervalo de concentración de Zn disuelto varió, durante los dos muestreos, de 0.31 ± 0.01 a $1.79 \pm 0.06 \mu$ g/L, mientras que la variación en la fase suspendida fue de 2.09 ± 0.01 a $3.62 \pm 0.07 \mu$ g/L. Las concentraciones significativamente menores (p<0.05) de Zn disuelto se detectaron en los cuatro sitios durante el muestreo de abril-septiembre y en el sitio B durante el muestreo de agosto-septiembre, mientras que las mayores (p<0.05) se detectaron en los sitios A, C y D durante el muestreo de agosto-septiembre. En cuanto a la fase suspendida, las concentraciones fueron similares en los cuatro sitios en cada muestreo, pero las menores (p<0.05) se detectaron durante el primer muestreo. La forma disuelta mas frecuentemente encontrada es la especie iónica Zn²⁺, que es rápidamente acomplejada en presencia de materia orgánica o sales disueltas a altas salinidades (Bryan y Langston, 1992).

Hubo variaciones significativas en las concentraciones de Zn detectas en este estudio respecto a las reportadas previamente por Osuna-López *et al* (1989) en aguas superficiales de sitios comunes en el sistema lagunar, ya que las mayores concentraciones se detectaron en la fase disuelta (intervalo disuelta de 8.2 a 505 μ g/L; intervalo suspendida de 1.44 a 2.41 μ g/L). Esto contrasta con los resultados de los niveles detectados en los sedimentos, ya que las concentraciones totales y biodisponibles en éstos aumentaron en casi 4 y 3 veces, respectivamente, en relación a los niveles detectados en el primer estudio (Osuna-López *et al.*, 1986); lo que supondría un aumento en los niveles de Zn en las muestras de agua.

Las concentraciones de Zn en aguas marinas varia de niveles de 0.001 μ g/L hasta de >1000 μ g/L en sistemas costeros altamente contaminados (Bryan y Langston, 1992). Comparando las concentraciones encontradas en este estudio con las de otras regiones del mundo, los niveles fueron menores a los reportados

por El-Moselhy y Gabal (2004) en aguas superficiales del Golfo de Suez (intervalo de 8.3 a 23.2 μ g/L). Locatelli *et al* (1999) encontraron variaciones estacionales de Zn en aguas superficiales del Golfo de Salerno en Italia, con intervalos de 6.9 a 18.1 μ g/L en la época de frías y de 8.3 a 30.2 μ g/L en la época cálida. Asímismo, Hashmi *et al* (2002) encontró altas concentraciones de Zn (promedios de 415 y 725 μ g/L) en aguas del estuario de Sabah en Malasia, que proveen agua a dos granjas acuícolas. Contrario a esto, Shriadah *et al* (2004) encontraron niveles de Zn totales bajos en aguas superficiales del mar Rojo (intervalo de 0.10-0.35 μ g/L) y del Golfo de Aqaba (0.17-0.31 μ g/L).

El Criterio de Concentración Contínua (CCC) presentado en el Criterio Nacional de Recomendado sobre la Calidad del Agua de la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (US EPA por sus siglas en inglés), es una estimación de la concentración más alta de un material disuelto en el agua superficial a la cual puede ser expuesta una comunidad acuática indefinidamente sin que haya cambios adversos sobre la misma (US EPA, 2008). Los niveles de Cd (0.40 μ g/L), Pb (2.43 μ g/L) y Zn (0.85 μ g/L) disueltos en el agua en el presente estudio, están muy por debajo del CCC (8.7, 8.1 y 76.6 μ g/L, respectivamente). En cambio, es rebasado ligeramente por los niveles de Cu (2.86 μ g/L en este estudio contra 2.60 μ g/L del CCC) y Hg (considerando que el 100 % del metal es metil-Hg: 0.98 μ g/L en este estudio contra 0.94 μ g/L del CCC). Es recomendable hacer estudios más profundos sobre los efectos que pueden causar estas concentraciones (de Cu y Hg) en los organismos del sistema lagunar, y también realizar un monitoreo mas exhaustivo sobre el comportamiento de las mismas en el tiempo.

Tomando en cuenta los resultados encontrados en los reservorios abióticos, se pueden resaltar algunos hallazgos. Del análisis de los componentes principales se encontró que Cd, Cu, Hg, Pb y Zn están asociados al carbono orgánico y a los componentes más finos (limos y arcillas) del sedimento. Esto fue acorde a lo reportado en la literatura. Aunque se encontarron enriquecimientos de los 5 metales, la mayor parte de los mismos (desde el 51 hasta el 87% del total de las 4 fracciones) estuvieron asociados a las fracciones no biodisponibles. Sólo las

concentraciones totales de Hg mostraron valores contrastantes entre los dos muestreos, posiblemenete asociados a eventos de resuspensión.

Los grados de piritización mostraron que en la fracción del metal ligada a las fracciones biodisponible, gran parte de su movilización está gobernada por las condiciones anóxicas/óxicas en los sedimentos superficiales, lo cual fue más claro para Hg. Esto nos indica que los eventos de resuspensión del sedimento pueden ser fundamentales en la transferencia de los metales desde este reservorio. Los niveles de metales encontrados en las fracciones biodisponibles hacen suponer que no hay aportes significativos (antropogénicos y/o naturales) de metales en el sistema lagunar. Esto basados en que la hidrodinámica que tiene el sistema lagunar, puede ocurrir la transportación de metales ligados a los componentes finos de los sedimentos y a la materia orgánica presente, desde lugares de posibles descargas (por ejemplo en donde se desarrollan actividades antropogénicas) a lugares lejanos a ellos.

Las concentraciones totales (disuelto mas suspendido) de los 5 metales analizados en el agua, exceden los valores considerados como basales en aguas costeras y oceánicas. Esto corrobora que las actividades antropogénicas que se desarrollan en los alrededores del sistema lagunar han provocado la elevación en los niveles de metales, como había sido documentado en los sedimentos. Considerando los niveles biodisponibles de metales en el sedimento superficial y que su movilización está regida por las condiciones anóxicas/óxicas en los mismos, cuando ocurren eventos de resuspensión, parace ser que las formas libres de los metales son rápidamente asimiladas por la materia orgánica presente en la columna de agua, pues los niveles de estos elementos en la misma son relativamente bajos. Esto puede representar la principal ruta de incorporación de los metales al circuíto mibrobiano y/o fitoplanctónico, y su posterior transferencia a niveles tróficos superiores.

Es importante complementar este estudio con la cuantificación de otros metales que, por su relevancia ecotoxicológica y su amplia distribución, pueden estar presentes en el sistema lagunar y permita hacer una evaluación de los posibles riesgos que conllevan sus concentraciones.

8.6. Concentración de metales en los organismos

8.6.1. Organismos planctónicos

Los microorganismos marinos poseen una alta afinidad por lo metales, debido a que en su superficie cuentan con una gran variedad de grupos funcionales que los ad/absorben, principalmente sus formas libres, que son las mas altamente reactivas y por ende potencialmente tóxicas (Stumm y Morgan, 1995; Hirose, 2007). Es así como participan en las primeras etapas de la acumulación y transferencia de los metales a estratos superiores de las tramas tróficas, a través del circuito microbiano marino que produce el reciclamiento y la transferencia de nutrientes (Konhauser, 2006), o bien através del circuito fitoplanctónico, que se acopla al circuito microbiano y transfiere nutrientes a los consumidores (Valiela, 1995; Micheli, 1999). Las cantidades de metal ligado por estos microorganismos será proporcional a su concentración en las aguas marinas, por lo que una alta productividad primaria disminuirá las concentraciones disueltas e incrementará la posibilidad de que los metales reactivos sean transferidos a niveles tróficos superiores, pues en otras condiciones estos serán ligados por la materia orgánica e inorgánica suspendida que posteriormente sedimentarán (Wang, 2002; Hirose, 2007). Los decrementos en los niveles de metales disueltos han sido demostrados en florecimientos fitoplanctónicos del mar Báltico en Suecia (Ingri et al., 2004), de la Bahía de San Francisco de Estados Unidos (Luoma et al., 1998) y de la Bahía Santa Elena en Sudáfrica (Monteiro y Roychoudhury, 2005). La cantidad total de metal incorporado por el fitoplancton afectará el potencial de transferencia trófico de éste, pero la naturaleza del metal ligado tendrá un papel primordial en la cantidad de metal transferido (Wang, 2002). De acuerdo a Ng et al. (2005), los metales en las células fitoplanctónicas pueden estar distribuidos en 3 fracciones: (a) el metal intercambiable adsorbido en la pared externa; (b) el metal soluble incorporado a la célula; y (c) el metal insoluble incorporado a la célula.

Estudios de cultivos en laboratorios y en campo con diversas especies de fitoplancton han revelado que los elementos esenciales tienen un papel importante

en el control de la productividad primaria y en la regulación de la estructura comunitaria del fitoplancton marino. Por ejemplo, en experimentos de campo se demostró que el Fe limita el crecimiento del fitoplancton en algunas áreas oceánicas (Martin y Fitzwater, 1988; Price *et al.*, 1991; Coale *et al.*, 1996) mientras que en experimentos de cultivo en laboratorio se ha demostrado que algunos elementos esenciales libres, en concentraciones iguales a las reportadas en aguas marinas superficiales, limitan el crecimiento del fitoplancton (Brand *et al.* 1983; Morel *et al.* 1994; Sunda y Huntsman, 1995). Los efectos diferenciales que se han observado indican que la influencia de los metales es a nivel fisiológico y ecológico de los productores primarios.

Los arrastres de fitoplancton se hicieron usando una red de cónica de 30 μm de tamaño de malla y los grupos dominantes en los transectos a lo largo de los dos muestreos fueron: (a) las diatomeas (1.65-100%) cuyos géneros dominantes fueron Skelotonema. Rhizosolenia. Coscinodiscus. Pseudomitzschia. Coscinodiscus, Navicula, Thalassiosira, Melosira, Cocconeis, Chaetoceros, *Pleurosigma, Cylindrotheca*; (b) los dinoflagelados (0.7-19.1%) cuyos géneros principales fueron Scrippsiella, Alexandrium, Protoperidium, Gyrodinium, Ceratium, Prorocentrum; y (c) clorófitas (0-96.7%) cuyos géneros no fueron identificados. Todos estos organismos son autótrofos y el predominio de un género o especie depende de factores como la luz, la salinidad, la temperatura, concentración y tipo de nutrientes, principalmente (Palma-González y Kaiser-Contreras, 1993). Específicamente, los eventos de proliferación de microorganismos fitoplanctónicos o florecimientos, están asociados a descargas masivas de materia orgánica y se ha comprobado que las diatomeas dominan en aguas ricas en nutrientes mientras que los dinoflagelados son abundantes en aguas bajas en nutrientes (Valiela, 1995). En algunas lagunas costeras del Golfo de California, se ha reportado una abundancia mayor de diatomeas que de dinoflagelados (Cortés-Altamirano y Pastén-Miranda, 1985; Lavaniegos y López-Cortés, 1997; Alonso-Rodríguez, 1998; Gárate-Lizárraga y Verdugo-Díaz, 2000).

Asímismo, se hicieron arrastres de zooplancton usando un red de arrastre de 270 μm y los grupos dominantes en los transectos en ambos muestreos fueron:

copépodos (0-100%), ctenóforos (0-99%), porcelánidos (0-95%), zoeas de brachuiros (0-11%), anfípodos (0-2%), larvas de pez (0-1%) y carideos (0-2%). Los copépodos y porcelánidos son organismos filtradores, mientras que los ctenóforos son depredadores, por lo que la abundancia de un género dependerá principalmente de la cantidad de alimento disponible (Barranco-Ramírez, 2000). Se ha observado que la abundancia de ctenóforos está asociada a eventos de florecimientos en sistemas costeros con altas concentraciones de nutrientes (ya sea por alta productividad primaria en condiciones naturales o bien por excesos de descargas de materia orgánica), y/o bien a la ocurrencia de temperaturas cálidas (Meza, 1989; Palma y Apablaza, 2004).

En la Tabla 21 se muestran los niveles de metales detectados en los arrastres de plancton obtenidos durante los dos muestreos realizados en el sistema lagunar Estero de Urías. En cuanto a los resultados en el fitoplancton, el orden general de las concentraciones de metales fue: Zn>Cu>Pb>Cd>Hg. No se observaron variaciones significativas (p>0.05) entre los muestreos en las concentraciones de Cd y Cu. En tanto que las concentraciones significativamente (p<0.05) menores de Hg se observaron en los sitios C y D durante el muestreo de marzo-abril y en el sitio C durante el muestreo de agosto-septiembre; mientras que las mayores se presentaron en el sitio B durante el primer muestreo, y en los sitios A y B durante el segundo. No se observaron variaciones en las concentraciones de Pb entre los sitios durante el muestreo de marzo-abril, pero estas fueron significativamente (p<0.05) mayores en los sitios A y D durante el muestreo de agosto-septiembre. En cuanto a las concentraciones de Zn, fueron significativamente menores (p<0.05) en el sitio C durante el primer muestreo, pero las variaciones fueron bajas durante el segundo muestreo. Los intervalos de concentración de metales durante los muestreos de marzo-abril y agostoseptiembre fueron (μ g/g base seca), respectivamente: Cd de 0.22 a 0.28 y de 0.22 a 0.31; Cu de 1.99 a 2.50 y de 2.17 a 2.80; Hg de 0.011a 0.026 y de 0.019 a 0.042; Pb de 1.54 a 1.79 y de 1.73 a 5.08; y Zn de 2.86 a 4.54 y de 3.58 a 4.45.

Organismo	Tejido	Muestreo	Sitio	Cadmio	Cobre	Mercurio	Plomo	Zinc
Fitoplancton	Completo	Marzo-	А	$0.24^{b} \pm 0.04$	$2.00^{a} \pm 0.01$	$0.019^{ab} \pm 0.004$	$1.79^{ab} \pm 0.26$	$3.32^{ab} \pm 0.13$
		abril	В	$0.26^{b} \pm 0.01$	2.01 ^a ± 0.01	$0.026^{b} \pm 0.002$	$1.60^{ab} \pm 0.04$	$4.28^{b} \pm 0.28$
			С	$0.22^{b} \pm 0.01$	1.99 ^a ± 0.02	0.011 ^a ± 0.001	$1.54^{ab} \pm 0.06$	$2.86^{a} \pm 0.07$
			D	$0.28^{b} \pm 0.05$	2.50 ^a ± 0.71	0.018 ^a ± 0.001	$1.67^{ab} \pm 0.10$	$4.54^{bc} \pm 0.08$
Promedio del	muestreo			0.25 ± 0.03	2.12 ± 0.35	0.018 ± 0.006	1.65 ± 0.15	3.75 ± 0.74
		Agosto-	А	$0.23^{b} \pm 0.01$	$2.46^{a} \pm 0.20$	$0.042^{c} \pm 0.005$	$3.00^{ce} \pm 0.57$	$3.78^{abc} \pm 0.44$
		septiembre	В	$0.22^{b} \pm 0.01$	$2.48^{a} \pm 0.04$	$0.036^{c} \pm 0.006$	$1.90^{ab} \pm 0.45$	$3.58^{abc} \pm 0.25$
		-	С	$0.30^{b} \pm 0.02$	2.17 ^a ± 0.12	$0.019^{ab} \pm 0.005$	$1.73^{ab} \pm 0.38$	$3.68^{abc} \pm 0.25$
			D	$0.31^{b} \pm 0.12$	$2.80^{a} \pm 0.74$	$0.022^{b} \pm 0.002$	$5.08^{f} \pm 0.29$	$4.45^{bc} \pm 0.96$
Promedio del	muestreo			0.27 ± 0.04	2.48 ± 0.42	0.030 ± 0.011	2.93 ± 1.48	3.87 ± 0.61
Promedio del	global			0.26 ± 0.04	2.30 ± 0.42	0.024 ± 0.010	2.29 ± 1.21	3.81 ± 0.66
Zooplancton	Completo	Marzo-	А	$0.08^{a} \pm 0.01$	$3.99^{b} \pm 0.03$	$0.019^{ab} \pm 0.002$	$1.45^{ab} \pm 0.17$	16.4 ^g ± 0.49
		abril	В	$0.06^{a} \pm 0.01$	$5.00^{cd} \pm 0.01$	$0.043^{c} \pm 0.001$	$1.81^{ab} \pm 0.39$	10.3 ^e ± 0.48
			С	$0.06^{a} \pm 0.01$	6.01 ^d ± 0.01	$0.024^{b} \pm 0.001$	$1.90^{ab} \pm 0.02$	$8.55^{d} \pm 0.03$
			D	$0.06^{a} \pm 0.01$	5.51 ^c ± 0.71	$0.024^{b} \pm 0.003$	$1.72^{ab} \pm 0.03$	$4.80^{\circ} \pm 0.28$
Promedio del	muestreo			0.07 ± 0.01	5.13 ± 0.84	0.028 ± 0.010	1.72 ± 0.24	10.0 ± 4.50
		Agosto-	А	$0.09^{a} \pm 0.01$	$8.06^{f} \pm 0.55$	$0.081^{d} \pm 0.002$	$2.34^{bc} \pm 0.01$	16.9 ^g ± 0.22
		septiembre	В	$0.13^{a} \pm 0.01$	4.91 ^c ± 0.14	$0.090^{e} \pm 0.005$	$3.40^{e} \pm 0.02$	10.9 ^e ± 0.01
			С	$0.09^{a} \pm 0.01$	4.91 ^c ± 0.35	$0.039^{c} \pm 0.004$	$2.55^{bc} \pm 0.14$	10.8 ^e ± 0.28
			D	$0.08^{a} \pm 0.01$	7.09 ^e ± 0.19	$0.096^{e} \pm 0.002$	1.17 ^a ± 0.01	$14.6^{f} \pm 0.19$
Promedio del	muestreo			0.10 ± 0.02	6.24 ± 1.49	0.077 ± 0.024	2.37 ± 0.85	13.3 ± 2.75
Promedio del	global			0.08 ± 0.02	5.69 ± 1.30	0.052 ± 0.031	2.04 ± 0.69	11.7 ± 3.98

Tabla 21. Concentración de los cinco metales analizados (μg/g base seca ± DE) en las muestras de fitoplancton y de zooplancton obtenidas durante los dos muestreos en el sistema lagunar Estero de Urías¹.

^{1.} Diferente superíndice de los promedios por columna para cada metal, indica diferencia significativa (p<0.05).

Ruelas-Inzunza (2001) determinó los niveles de varios metales en la diatomea Coscinodiscus centralis colectada en la laguna Altata-Ensenada del Pabellón en la parte central de Sinaloa. Al comparar sus resultados con los del fitoplancton de este estudio, los niveles de Cd resultan similares (promedio 0.27 µg/g) pero los niveles de Cu, Pb y Zn son significativamente mayores (promedios 30, 23 y 117 µg/g, respectivamente). La laguna Altata-Ensenada del Pabellón es un ecosistema altamente impactado por descargas agrícolas y municipales, por lo que los niveles de metales están estrechamente relacionadas con las mismas (Ruíz-Fernández et al., 2003; Ruelas-Inzunza y Páez-Osuna, 2004; 2007). En otro trabajo, Bu-Olayan et al. (2001) estudiaron el contenido de algunos metales en el fitoplancton (20-200 µm) de las aguas costeras de Kuwait altamente impactadas por la industria petroquímica y asociadas. Encontraron concentraciones promedio significativamente mayores a las encontradas en el presente estudio, cuyos intervalos fueron (μ g/g): de 3.79 a 56.58 para Cu, de 4.75 a 47.06 para Pb y de 10.21 a 61.55 para Zn. En otros ecosistemas costeros altamente impactados de Inglaterra se han reportado concentraciones de metales en fitoplancton de 115 μg/g para Zn y de 58 μg/g para Cu (Sanders y Riedel, 1998). En contraste, en un estudio de una trama trófica marina en la Bahía Baffin (Antártica), una zona considerada como no impactada por contaminación con metales, Campbell et al. (2005) encontraron en el fitoplancton concentraciones similares de Cd (0.21 μ g/g), pero menores de Cu (0.84 μ g/g), de Pb (0.06 μ g/g) y de Zn (2.93 μ g/g) a las encontradas en este estudio.

En un estudio de laboratorio donde se cultivaron varias especies de fitoplancton (incluidas dianoflagelados y diatomeas), Ho *et al.* (2003) encontraron que el orden de concentración de metales en los organismos fue Zn>Cu>Cd, lo cual coincide con otros estudios en muestreos de aguas costeras y oceánicas (Martin y Knauer, 1973; Collier y Edmond, 1984; Kuss y Kremling, 1999), y con lo encontrado en el presente estudio. Este orden está relacionado con el uso fisiológico de estos elementos por parte de las especies estudiadas, y en casos donde el Zn es limitante, el Cd es utilizado para tales funciones (Ho *et al.*, 2003). En un estudio con metales radiomarcados, Ng *et al.* (2005) demostraron que la

acumulación de metales en las fracciones soluble e insoluble es dependiente de la especie de fitoplancton, relacionado con su uso fisiológico y con las respuestas de los mecanismos de desintoxicación. Miao y Wang (2006) demostraron que la absorción de Cd por la diatomea *Thalassiosira weissflogii* y por el dinoflagelado *Prorocentrum minimumdepende* puede ser inhibido por la falta de nitrógeno pero este efecto es nulo cuando la concentración del metal aumenta significativamente. El análisis de correlación de Pearson en el presente estudio (ver anexo VI), mostró asociaciones significativas entre Cd:Zn (r= 0.53), Cu:Pb (r= 0.56) y Cu:Zn (r= 0.59); lo que puede corroborar que estos metales confluyen en vías comunes de utilización y/o regulación en los organismos fitoplanctónicos.

Respecto a los resultados de metales en zooplancton, el orden general de las concentraciones de metales fue: Zn>Cu>Pb>Cd>Hg. Solo Cd no mostró variaciones significativas (p>0.05) en sus concentraciones en los cuatro sitios durante los dos muestreos, mientras que Cu mostró el menor (p<0.05) nivel en el sitio A durante el muestreo de marzo-abril y los mayores en los sitios A y D durante el muestreo de agosto-septiembre. Las concentraciones de Hg fueron significativamente (p<0.05) menores y similares en los sitios A, C y D durante el primer muestreo; y mayores en los sitios A, B y D durante el segundo muestreo. En cambio, las concentraciones de Pb fueron similares en los 4 sitios durante el primer muestreo y durante el segundo, la menor se presentó en el sitio D mientras que la mayor en el sitio B. El comportamiento de las concentraciones de Zn fue diferente ya que las mayores se presentaron en el sitio A durante ambos muestreos y la menor en el sitio D durante el muestreo de marzo-abril. Los intervalos de concentración de metales durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre fueron (μ g/g base seca), respectivamente: Cd de 0.06 a 0.08 y de 0.08 a 0.13; Cu de 3.99 a 6.01 y de 4.91 a 8.06; Hg de 0.019 a 0.043 y de 0.039 a 0.096; Pb de 1.45 a 1.90 y de 1.17 a 3.40; y Zn de 4.80 a 16.42 y de 10.82 a 16.91. Se observaron variaciones en las concentraciones en los cuatro sitios en cada muestreo pueden ser consideradas temporales, que no como comportamiento que ya ha sido reportado en estudios de zooplancton compuesto de otras regiones del mundo (Fisher et al., 2000) y que es atribuida a los mecanismos propios de cada especie. El análisis de correlación (ver anexo VI) mostró asociaciones significativas (p<0.05) entre Cd:Hg (r= 0.58), Cd:Pb (r= 0.78) y Cu:Hg (r= 0.55), posiblemente al estar ligados a minerales similares en los materiales suspendidos pues Cd y Hg correlacionaron (p<0.05) también en la fase suspendida (r= 0.51).

Barwick y Maher (2003) reportaron las siguientes concentraciones de metales (μ g/g) en zooplancton de un estuario en Australia: Zn=565, Cu=46, Pb=0.94 y Cd=5.1. Estos niveles reportados son significativamente mayores a los encontrados en este estudio (hasta 78 veces en el caso de Cd), excepto en el caso de Pb donde la concentración reportada representa aproximadamente el 54% de la concentración encontrada en el presente estudio. Masson y Tremblay (2003) reportaron un intervalo de mercurio de 0.025 a 0.35 μ g/g en una comunidad de zooplancton marino, por lo que el intervalo encontrado en este estudio corresponde a niveles bajos, lo que puede ser indicativo de una zona no altamente contaminada y/o a la inmovilidad del metal. En un estudio de una trama trófica marina en una zona considerada como no impactada por contaminación con metales (Bahía Baffin, Antártica), Campbell et al. (2005) encontraron las siguientes concentraciones de metales (µg/g) en copépodos y en una mezcla de organismos del zooplancton, respectivamente: 1.62 y 0.89 para Cd, 1.55 y 1.60 para Cu, 0.25 y 1.05 para Pb, y 17.73 y 14.30 para Zn. Comparando estos niveles con los encontrados en este estudio, los valores son entre 6.9 y 27 veces mayores para Cd, entre 2.6 y 5.04 veces menores para Cu, entre 1.1 y 13.6 veces menores para Pb y entre 0.86 y 3.7 veces mayores para Zn.

El mar Báltico es un ecosistema marino considerado como altamente contaminado con metales pesados (Szefer *et al.*, 1996). En un estudio con zooplancton compuesto obtenido en varios sitios del ecosistema, Pempkowiak *et al.* (2006) reportaron los siguientes intervalos de concentración de metales (µg/g): 0.85-2.46 para Cd; 3.57-22.07 para Cu; 0.69-12.94 para Pb; y 133-839 para Zn. Estas concentraciones son significativamente mayores a las encontradas en el presente estudio, pero más marcadamente en los casos de Cd y Zn. En el estudio del mar Báltico, las mayores concentraciones de metales estuvieron asociadas a

sitios costeros pero las concentraciones en los sitios de mar abierto fueron similares a las reportadas en el Atlántico Norte, una zona considerada como pristina (Pempkowiak et al., 2006). Esto indica que varios factores, tanto abióticos como bióticos, influyen en el comportamiento de los metales en los ecosistemas marinos: (a) la presencia de materia orgánica particulada sirve como trampa ya que los atrapa, los precipita y acarrea a los sedimentos; (b) los florecimientos fitoplanctónicos disminuyen los niveles de metales disueltos; (c) el fitoplancton, puede ligar a los metales en formas que no son fácilmente biodisponibles (por ejemplo en metalotioneínas), por lo que puede tener un efecto sobre la biomagnificación de éstos (d) la regulación homeostática de los metales esenciales, que no permite su acumulación; y (e) la especificidad en la dieta de los organismos, que puede disminuir la exposición (Fisher y Reinfelder, 1995; Wang, 2002; Pempkowiak et al., 2006). Esto puede explicar que a pesar de que los organismos del zooplancton son grandes consumidores del fitoplancton, sobre todo cuando ocurren florecimientos, los niveles de algunos metales en los menores. Así, los consumidores fueron niveles de Cd disminuyeron significativamente en el zooplancton en todos los sitios durante ambos muestreos, mientras que las concentraciones de Pb se mantuvieron similares durante el primer muestreo y ligeramente mayores durante el segundo. En algunos estudios en áreas del Golfo de California se ha reportado que los niveles de Cd están relacionados con biomasas fitoplanctónicas y con los nutrientes (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1991, 1996; Segovia-Zavala et al., 1998), lo que puede explicar los niveles altos de Cd en el fitoplancton respecto al zooplancton. En el caso de Hg, los niveles fueron similares durante el primer muestreo y significativamente mayores (p<0.05) en los sitios A, B y D durante el segundo muestreo. Sin embargo, en un estudio donde se midió la transferencia de metales en varias fases a copépodos, Fisher et al. (2000) encontraron que la mayor parte de éstos (> 50%) son tomados por los organismos directamente de la fase disuelta del agua, lo que puede indicar una relación con la concentración en dicha fase. En este estudio, solo Hg y Zn en las fases disueltas del agua correlacionaron

significativamente (p<0.05) con sus respectivas concentraciones en el zooplancton (r=0.56 y r=0.52, respectivamente; ver Anexo VI).

En contraste, las concentraciones de Cu y Zn fueron significativamente mayores en el zooplancton respecto al fitoplancton, en prácticamente todos los sitios durante los dos muestreos. Esto se puede explicar debido a que ambos son metales esenciales para las funciones metabólicas de los organismos y los mecanismos de los mismos responden de manera que dichos metales son incorporados para cumplir tales funciones (Wang y Fisher, 1998). El hecho de que los metales sean acumulados en diferente grado entre las especies de zooplancton, limita su utilización como indicadores de la contaminación con metales en los ecosistemas costeros o bien solo se pueden considerar las especies que acumulen en alto grado uno o más metales (Pempkowiak *et al.*, 2006). Los niveles de metales acumulados por los organismos planctónicos fueron bajos, considerando los que pueden llegar a acumular en ecosistemas con descargas antropogénicas de estos elementos.

8.6.2. Plantas

8.6.2.1. Macroalgas

Las macroalgas tienen la capacidad de absorber metales de la fracción soluble de ambiente circundante (Louma, 1983). Siendo la fracción disuelta, acumulan mayormente metales esenciales y en menor grado los metales sin función biológica conocida (Malea, 1993). Debido a que acumulan metales en algunos órdenes de magnitud respecto a los presentes en el agua, han sido utilizadas ampliamente como organismos biomonitores de la contaminación con metales pesados (Louma, 1983; Yu *et al.*, 1999; Páez-Osuna *et al.*, 2000; Campanella *et al.*, 2001; Lares *et al.*, 2002; Villares *et al.*, 2002), aunque no reflejan el grado de exposición real de los sistemas marinos a estos contaminantes ya que no acumulan metales asociados a la materia orgánica e inorgánica particulada (Phillip y Rainbow, 1994). Otra desventaja es que se desconocen los mecanismos de incorporación de metales en las diferentes especies, por lo que

las inferencias con los niveles encontrados deben hacerse con cuidado (Páez-Osuna *et al.*, 2000). Sin embargo, dado que las tendencias en la acumulación y distribución de metales en las macroalgas no son necesariamente similares a las obtenidas en otros organismos biomonitores como los bivalvos, se considera que los programas de biomonitoreo son más completos cuando se incluyen datos de diferentes niveles tróficos (Phillip y Rainbow, 1994). En general, los biomonitoreos buscan detectar cambios en los sistemas biológicos debidos a la exposición y/o dosificación con sustancias xenobióticas (Wolterbeek, 2002; Lam y Gray, 2003). Estos cambios están referidos al organismo, su población y sus relaciones con los otros niveles de las cadenas tróficas. En el organismo ocurren a nivel celular, bioquímico, molecular y/o fisiológico, y son cuantificados en células, fluidos biológicos, tejidos y/u órganos (MacFarlane, 2002; Lam y Gray, 2003).

Se obtuvieron muestras de 5 especies de algas verdes durante el primer muestreo: *Ulva lactuca* en los 4 transectos del muestreo, *Ulva intestinalis* y *Ulva lobata* en B, y *Caulerpa sertularioides* en B y C. Además se obtuvo una especie de alga roja, *Gracilaria crispata* en A y D. En el segundo muestreo, se obtuvieron 2 especies de algas verdes: *Caulerpa sertularioides* en B y C, y *Chaetomorpha linum* en A y B. También se obtuvieron 2 especies de algas rojas: *Gracilaria vermicullophyta* en A, B y C, y *Gracilaria turgida* en D. Las concentraciones de los 5 metales analizados en el tejido completo de las especies de microalgas se muestran en la Tabla 22.

Los ordenes generales de concentración en las macroalgas fueron: Zn>Cu>Pb>Cd>Hg. En cuanto al contenido de Cd, *U. lobata* tuvo la mayor (p<0.05) concentración en el sitio B seguida de *G. turgida* en el sitio A y de *G. crispata* en el sitio D, mientras que no se detectó una variación entre los muestreos significativa (p>0.05) en la concentración de este metal en *C. serticularioides*, la única especie que fue muestreada en los dos períodos. La especie *U. lactuca* presentó la mayor (p<0.05) concentración de Cu en el sitio C, seguida de *U. lobata* en el sitio B y de *C. serticularioides* en el sitio C, y se detectó una variación entre los dos muestreos ya que las concentraciones significativamente menores se detectaron durante el de agosto-septiembre en las

Organismo	Tejido	Muestreo	Sitio	Cadmio	Cobre	Mercurio	Plomo	Zinc
Ulva lactuca	Completo	Marzo-abril	А	$0.13^{a} \pm 0.02$	$4.03^{b} \pm 0.01$	$0.019^{abc} \pm 0.001$	$1.23^{a} \pm 0.02$	$4.95^{cd} \pm 0.83$
			В	$0.17^{bc} \pm 0.01$	$8.04^{d} \pm 0.01$	$0.036^{ef} \pm 0.003$	$1.58^{a} \pm 0.01$	$8.72^{f} \pm 0.75$
			С	$0.17^{bc} \pm 0.01$	14.58 ^g ± 0.71	$0.040^{f} \pm 0.003$	$2.99^{d} \pm 0.03$	$14.35^{h} \pm 0.58$
			D	$0.12^{ab} \pm 0.03$	$6.00^{\circ} \pm 0.01$	$0.013^{a} \pm 0.001$	$2.18^{\circ} \pm 0.03$	$5.68^{d} \pm 0.31$
Promedio del mu	estreo			0.14 ± 0.03	7.53 ± 3.98	0.026 ± 0.011	1.98 ± 0.63	7.79 ± 3.76
Ulva intestinalis	Completo	Marzo-abril	В	$0.12^{ab} \pm 0.01$	$7.99^{d} \pm 0.01$	$0.039^{f} \pm 0.001$	$1.41^{ab} \pm 0.01$	$11.98^{g} \pm 0.28$
Ulva lobata	Completo	Marzo-abril	В	0.42 ^e ± 0.01	$12.41^{f} \pm 0.70$	$0.042^{f} \pm 0.001$	$1.88^{bc} \pm 0.12$	26.75 ⁱ ± 0.04
Gracilaria	Completo	Marzo-abril	А	$0.15^{a} \pm 0.02$	$4.00^{b} \pm 0.01$	$0.031^{de} \pm 0.004$	1.15 ^a ± 0.10	$7.88^{f} \pm 0.02$
crispata			D	$0.23^{d} \pm 0.06$	$3.00^{ab} \pm 0.01$	$0.012^{a} \pm 0.001$	$2.65^{d} \pm 0.09$	$6.38^{e} \pm 0.03$
Caulerpa	Completo	Marzo-abril	В	$0.10^{a} \pm 0.01$	$7.46^{d} \pm 0.70$	$0.029^{de} \pm 0.002$	$1.57^{ab} \pm 0.38$	$14.44^{h} \pm 0.93$
serticularioides			С	$0.15^{ab} \pm 0.01$	$10.05^{e} \pm 0.70$	$0.029^{de} \pm 0.002$	$1.68^{b} \pm 0.38$	$12.66^{g} \pm 0.93$
		Agosto-	В	$0.13^{ab} \pm 0.01$	$3.20^{ab} \pm 0.28$	$0.021^{bc} \pm 0.002$	$1.62^{ab} \pm 0.02$	$6.41^{e} \pm 0.14$
		septiembre	С	$0.19^{bc} \pm 0.01$	$3.36^{ab} \pm 0.07$	$0.025^{cd} \pm 0.005$	$4.94^{f} \pm 0.01$	$6.28^{e} \pm 0.36$
Gracilaria	Completo	Agosto-	А	$0.19^{bc} \pm 0.01$	$3.32^{ab} \pm 0.14$	$0.041^{f} \pm 0.003$	$4.87^{f} \pm 0.09$	$4.17^{bc} \pm 0.07$
vermicullophylla		septiembre	В	$0.10^{a} \pm 0.01$	$2.83^{a} \pm 0.21$	$0.032^{de} \pm 0.003$	$3.63^{e} \pm 0.08$	$3.27^{ab} \pm 0.28$
			С	$0.14^{ab} \pm 0.01$	$3.28^{ab} \pm 0.01$	$0.018^{abc} \pm 0.001$	$3.39^{e} \pm 0.04$	$3.32^{ab} \pm 0.07$
Chaetomorpha	Completo	Agosto-	А	$0.14^{ab} \pm 0.01$	$3.17^{ab} \pm 0.07$	$0.043^{\rm f} \pm 0.001$	$6.84^{g} \pm 0.05$	$15.23^{h} \pm 0.36$
linum		septiembre	В	$0.12^{ab} \pm 0.01$	$3.01^{ab} \pm 0.28$	$0.068^{g} \pm 0.003$	$6.85^{g} \pm 0.15$	$15.13^{h} \pm 0.28$
Gracilaria	Completo	Agosto-	А	$0.27^{d} \pm 0.01$	$3.06^{ab} \pm 0.11$	$0.016^{ab} \pm 0.001$	$7.12^{g} \pm 0.47$	$2.64^{a} \pm 0.07$
turgida		septiembre						
Promedio global				0.17 ± 0.08	5.71 ± 3.57	0.031 ± 0.014	3.20 ± 2.04	9.46 ± 6.09

Tabla 22. Concentración de los cinco metales analizados (µg/g base seca ± DE) en las muestras de macroalgas
obtenidas durante los dos muestreos en el sistema lagunar Estero de Urías ¹ .

^{1.} Diferente superíndice de los promedios por columna para cada metal, indica diferencia significativa (p<0.05).

especies obtenidas en ese período. En el caso de Hg, *C. linum* tuvo la concentración significativamente (p<0.05) mayor detectada en el sitio B, seguida de la misma especie pero en el sitio A, de *U. Lactuca* en los sitios B y C, de *U. lobata* en el sitio B y de *G. vermicullophylla* en los sitios A y B. Las concentraciones significativamente menores (p<0.05) se presentaron en *U. lactuca* en el sitio D, *G. crispata* en el sitio D y *G. turgida* en el sitio A.

En cuanto a las concentraciones de Pb, las significativamente mayores (p<0.05) se detectaron en todas las especies durante el muestreo de agostoseptiembre, aunque los valores más altos fueron para *C. linun* y *G. turgida*, mientras que la variación entre los muestreos solo se detectó en el sitio C para *C. serticularioides*, la única especie muestreada en ambos períodos. Por el contrario, *C. serticularioides* presentó concentraciones de Zn aproximadamente dos veces mayores (p<0.05) durante el muestreo de marzo-abril respecto al muestreo de agosto-septiembre, mientras que *U. lobata* mostró el valor más alto de este metal durante el primer muestreo y *G. turgida* presentó el valor más bajo del mismo durante el muestreo de agosto-septiembre. En un estudio en un estuario de España, se encontró que dos especies de *Ulva* mostraron una clara variación estacional en las concentraciones de Cu y Zn, con los valores mayores durante la época de verano (Villares *et al.*, 2002); este comportamiento es contrario a lo encontrado en este estudio para estos dos metales en la macroalga *C. serticularioides*.

Las concentraciones (μ g/g, base seca) de Zn, Cu y Cd obtenidas en este estudio en las macroalgas *Ulva lactuca*, *Ulva intestinales* y *Caulerpa serticularioides* fueron similares o ligeramente menores a las reportadas previamente por Páez-Osuna *et al.* (2000) en las especies *Ulva intestinalis* y *Ulva lactuca* obtenidas en un sitio de manglar de el Estero de Urías. Esto puede ser indicativo de que los mecanismos bioquímicos de estas especies son eficientes para no permitir la acumulación de estos metales. Asímismo, Ruelas-Inzunza (2001) reportó concentraciones mayores de Zn, Cu y Cd (40, 13.5 y 0.54, respectivamente) en esta especie de macroalga proveniente de la laguna costera de Guaymas, Sonora. Sin embargo, la concentración promedio de Pb (0.35 μ g/g) es menor a la encontrada en este estudio (1.98 μ g/g). Alrededor de ambos sistemas lagunares se desarrollan actividades antropogénicas similares por lo que las diferencias tan marcadas en las concentraciones de metales se deben a las diferencias en la capacidad de cada especie en acumular metales (Páez-Osuna *et al.*, 2000). Ruelas-Inzunza y Páez-Osuna (2007) estudiaron la distribución de Cd, Pb y Zn en dos especies de macroalgas colectadas en el sistema lagunar Altata-Ensenada El Pabellón. Ellos encontraron niveles promedio similares a los de este estudio para Cd en la macroalga *Gracilaria sp.* (0.23 μ g/g) pero marcadamente mayores en la especie *Polisyphonia sp.* (0.87 μ g/g). Las concentraciones de Pb que encontraron en las dos especies fueron similares a las de este estudio (4.9 μ g/g para *Gracilaria sp.* y 3.1 μ g/g para *Polisyphonia sp.*) pero las de Zn fueron significativamente mayores (36 μ g/g para *Gracilaria sp.* y 34 μ g/g para *Polisyphonia sp.*).

En un estudio con macroalgas obtenidas en la porción central de la zona oeste del Golfo de California, Huerta-Díaz *et al.* (2007) encontraron concentraciones promedio inferiores de Cu $(3.3 \ \mu g/g)$, similares de Zn $(8.9 \ \mu g/g)$ y superiores de Pb (16.1 $\mu g/g$) a las encontradas en este estudio en la microalga *U. lactuca.* También reportaron valores en la macroalga roja *Gracilariopsis lemaneiformis*, que al compararlos con los valores obtenidos en este estudio para las 3 especies de macroalgas rojas, resultaron ser ligeramente menores en el caso de Cu (2.2 $\mu g/g$), y significativamente mayores en los casos de Zn y de Pb (12.8 y 28.0 $\mu g/g$, respectivamente). Los resultados encontrados por Huerta-Díaz *et al.* (2007) en el caso de Pb son contradictorios, posiblemente estén relacionados con alguna fuente puntual de Pb en la zona de estudio, ya que Soto-Jiménez *et al.* (2006) documentó en núcleos de sedimentos de 4 regiones de México, que los flujos antropogénicos de este metal disminuyeron al dejar en uso las gasolinas que lo contenían como antidetonante, lo cual es acorde con los resultados encontrados en este estudios en este estudio en las diversas especies de macroalgas.

Coehlo *et al.* (2005) reportaron concentraciones de Hg entre 0.03 y 2.1 µg/g en *U. intestinalis* en un estuario de Portugal, las cuales no reflejaron el grado de contaminación con este metal en cada sitio, ya que las muestras de la zona más contaminada mostraron concentraciones muy variables. Los niveles de este metal encontrados en el presente estudio en todas las especies, fueron comparables a los encontrados en sitios poco contaminados del estuario en Portugal.

Las correlaciones positivas entre metales pueden ser indicativas de mecanismos de asimilación y almacenamiento similares y de fuentes comunes de contaminación (Luoma y Rainbow, 2005) o bien de rutas de incorporación bioquímicas similares (Szefer, 2000); mientras que las correlaciones negativas son indicativas éstas son diferentes (Luoma y Rainbow, 2005). Se realizó un análisis de correlación de Spearman debido a que los datos se comportaron como no normales, el cual mostró diversas correlaciones. La macroalga U. lactuca mostró asociaciones significativas (p<0.05, n=8) entre Cd;Cu (r=0.85), Cd:Hg (r=0.81), Cd:Zn (r= 0.91), Cu:Hg (r= 0.76), Cu:Pb (r= 0.76), Cu:Zn (r= 0.93) y Hg:Zn (r= 0.86). La especie C. serticularioides mostró solo una correlación positiva (p<0.05, n=8) entre Cu:Zn (r= 0.76) mientras que G. vermicullophylla mostró asociaciones significativas (p<0.05, n=6) entre Cd:Cu (r= 0.81) y Hg:Zn (r= 0.77). Una correlación negativa (p<0.05, n=4) se detectó para Cu entre las especies U. lactuca y G. crispata, con un r= -0.94. Ahora, todas las especies mostraron tendencias a correlacionar entre su contenido de metales y los encontrados en la fase disuelta del agua. Sin embargo, las correlaciones significativas (p<0.05) solo se presentaron para el Cd en la especie C. serticularioides (n=8, r=0.79) y para el Cu en la especie *G. crispata* (n=4, r=-0.95).

La bioconcentración es un indicador que integra la exposición química de un organismo en diferentes ecosistemas y este proceso ocurre de las fases circundantes a dicho organismo (Luoma y Rainbow, 2005). El factor de bioconcentración (FBC) se define como la relación entre la concentración del metal en el organismo respecto a su concentración en la fracción biodisponible del sedimento o en la fase disuelta del agua (Fisher y Reinfelder, 1995), y los valores calculados respecto a la fase disuelta del agua para las diferentes especies de macroalgas se presentan en el Anexo VII.

Las tres especies de macroalgas del género *Ulva* (*U. lactuca, U. intestinalis* y *U. lobata*) mostraron el orden general siguiente en los valores promedio del FBC:

Zn (35 108)> Cu (3464)> Pb (1273)> Cd (700)> Hg (39.8). Al comparar los valores por especies, se observaron ligeras variaciones siendo más notorio en los casos de Cd, Zn y Pb (Figura 28), y dado que estas especies solo fueron muestreadas durante el período de marzo-abril no se pudieron determinar variaciones entre las dos épocas. En cuanto al género Gracilaria, los valores promedio del FBC tuvieron los siguientes órdenes: Zn (7141)> Pb (1646)> Cu (1265)> Cd (523)> Hg (24.2). Al comparar los valores entre las especies, se observa que en general G. vermicullophylla mostró los valores más altos en el FBC en todos los metales, aunque solo fue muestreada en el período de agosto-septiembre en los sitios A, B y D (Figura 29). La macroalga Caulerpa serticularioides fue la única especie muestrada en los dos períodos en lo mismos sitios y sus valores promedio del FBC tuvieron el siguiente orden: Zn (23571)>>Cu (2311)>Pb (1171)>Cd (405)>Hg (29.4). Se observan ligeras variaciones en los sitios de muestreo por los dos períodos, las mayores durante el muestreo de marzo abril (Figura 30). En esa misma figura se presenta el comportamiento de los valores de FBC encontrados en la especie *C. linum* durante el muestreo de agosto-septiembre y el orden de las concentraciones fue: Zn (19552.2)>> Pb (3848.6)> Cu (879.7)>Cd (427.0)>Hg (52.4).

Considerando los valores del FBC por sitios de muestreo, *U. lactuca* presentó acumulaciones significativas de los 5 metales estudiados en el sitio C; *U. lobata* de Zn, Cd y Cu en el sitio C; *G. crispata* de Zn, Cu, Cd y Hg en el sitio A, y Pb en el sitio B; *G. vermicullophylla* de Cu en el sitio C, y para Pb en los sitios A, B y C; *C. serticularioides* Zn y Cu en el sitio B, y Hg en el sitio C; finalmente, *C. linum* de Pb en los sitios B y C, y Zn en el sitio C.

Estos valores de FBC muestran los diferentes grados en la capacidad de acumular metales por partes de las macroalgas: muy alto en el caso de Zn, considerable en los casos de Cu y Pb, moderado en los casos de Cd y Hg, aún cuando los niveles de Hg detectados en todas las especies fueron bajos. La eficiencia de las macroalgas como biomonitores de metales pesados ha sido ampliamente documentada por varios autores (e.g. Páez-Osuna *et al.*, 2000; Villares *et al.*, 2001, 2002; Coelho *et al.*, 2005; Huerta-Díaz *et al.*, 2007), ya que



Figura 28. Factores de bioconcentración en las 3 especies de macroalgas del género *Ulva*, muestreadas durante el período de Marzo-Abril en el sistema lagunar Estero de Urías.



Figura 29. Factores de bioconcentración en las 3 especies de macroalgas del género *Gracilaria*, muestreadas en el sistema lagunar Estero de Urías como sigue: *G. crispata* durante el período de Marzo-Abril; *G. vermicu-llophylla* y *G. turgida* durante el período de Agosto-Septiembre.



Figura 30. Factores de bioconcentración en las especies de macroalgas *Caulerpa* serticularioides y *Chaetomorpha linum* muestreadas en el sistema lagunar Estero de Urías.

tienen la ventaja de que reflejan la concentración del metal presente en la fase disuelta del agua circundante, pudiendo reflejar efectos localizados en la concentración de metales. Sin embargo, una desventaja es que no se conocen las vías de incorporación de estos contaminantes en especies estudiadas en lagunas subtropicales de la costa del Pacífico en México (Páez-Osuna *et al.*, 2000). A pesar de esto, las macroalgas son excelentes indicadores de la contaminación con metales, especialmente en el caso de Hg ya que la acumulación ocurre aún a niveles muy bajos de exposición, lo que también fue documentado recientemente en una laguna costera de Portugal (Coelho *et al.*, 2005).

8.6.2.2. Mangles

Los sistemas de manglares son de importancia socio-económica ya que son habitat y zonas de desarrollo de crustáceos y peces, además de mitigar la erosión y por ende estabilizar las áreas adyacentes. Las zonas de manglares son consideradas como trampas naturales de contaminantes, entre ellos los metales, debido a que generan zonas de baja energía de corriente donde precipitan las partículas de sedimento más finas y junto con ellas muchos de los metales ligados a éstas por su alta afinidad. Además, los sedimentos de manglares favorecen la retención de metales debido a que generan condiciones oxido-reductoras con altos contenidos de sulfuros (Harbison, 1986; Tam y Yao, 1998; MacFarlane *et al.*, 2007).

Los niveles de los 5 metales fueron determinados en hojas nuevas y viejas de dos especies de mangles (mangle rojo Rizophora mangle en los 4 sitios y mangle blanco Laguncularia racemosa solo en el sitio D) encontrados en los márgenes de los sitios de estudio, y sus valores se presentan en la Tabla 23. Los órdenes generales de concentraciones de los metales fueron: Cu>Zn>Pb>Cd>Hg. Las concentraciones significativamente mayores (p<0.05) de Cd se detectaron en las hojas viejas de las dos especies: en el mangle rojo en los sitios C y D durante el muestreo de marzo-abril, y en el mangle blanco en el sitio D durante los dos muestreos. En cuanto al contenido de Cu, las concentraciones significativamente mayores (p<0.05) en el mangle rojo se encontraron en las hojas nuevas en los 4 sitios durante el primer muestreo mientras que en el mangle blanco fueron en ambos tipos de hojas durante el muestreo de agosto-septiembre. No se observaron variaciones significativas (p>0.05) entre sitios ni entre los muestreos en el contenido de Hg en la especie R. mangle, mientras que L. racemosa mostró un valor significativamente mayor (p<0.05) en las hojas viejas durante el muestreo de marzo-abril. En cambio, el contenido de Pb mostró una variación entre los muestreos en las hojas viejas del mangle rojo ya que se detectaron concentraciones mayores (p<0.05) en los cuatro sitios durante el muestreo de agosto-septiembre y aunque el mangle blanco mostró esas misma tendencia en este metal, las diferencias no fueron significativas (p>0.05) entre los dos períodos. Finalmente, las concentraciones de Zn en las hojas viejas de las dos especies de mangles mostraron una aparente variación entre los muestreos ya que los mayores niveles (p<0.05) se detectaron durante el muestreo de marzo-abril, mientras que en las hojas nuevas no se observó tendencia alguna en las concentraciones de este metal.

Organismo	Tejido	Muestreo	Sitio	Cadmio	Cobre	Mercurio	Plomo	Zinc
Rizophora	Hojas	Marzo-abril	А	0.037 ^{bc} ± 0.001	2.51 ^a ± 0.57	$0.019^{a} \pm 0.005$	$0.27^{a} \pm 0.06$	$2.69^{\circ} \pm 0.14$
mangle	viejas		В	$0.033^{abc} \pm 0.005$	$3.49^{a} \pm 0.99$	$0.019^{a} \pm 0.003$	$0.13^{a} \pm 0.01$	$3.22^{cd} \pm 0.47$
-	-		С	0.051 ^d ± 0.011	3.25 ^ª ± 1.48	$0.024^{a} \pm 0.011$	$0.21^{a} \pm 0.03$	$3.35^{cd} \pm 0.22$
			D	$0.053^{d} \pm 0.016$	2.99 ^a ± 1.15	$0.014^{a} \pm 0.008$	0.17 ^a ± 0.04	2.04 ^{bc} ± 0.18
Promedio del r	nuestreo			0.043 ± 0.013	3.06 ± 1.00	0.019 ± 0.007	0.19 ± 0.06	2.82 ± 0.57
		Agosto-	А	0.038^{bc} ± 0.005	$2.71^{a} \pm 0.12$	$0.019^{a} \pm 0.003$	$0.50^{b}_{1} \pm 0.09$	1.35 ^ª ± 0.21
		septiembre	В	$0.037^{b}_{} \pm 0.004$	$2.84^{a} \pm 0.19$	$0.015^{a} \pm 0.002$	0.51 ^b ± 0.07	1.41 ^ª ± 0.35
			С	$0.031^{abc} \pm 0.002$	2.97 ^a ± 0.29	$0.012^{a} \pm 0.002$	0.48 ^b ± 0.12	$1.52^{ab} \pm 0.37$
			D	$0.035^{a} \pm 0.002$	$2.83^{a} \pm 0.10$	$0.029^{a} \pm 0.014$	$0.47^{b} \pm 0.14$	$1.57^{ab} \pm 0.50$
Promedio del r	nuestreo			0.035 ± 0.004	2.84 ± 0.13	0.019 ± 0.010	0.49 ± 0.09	1.46 ± 0.33
Rizophora	Hojas	Marzo-abril	А	$0.028^{ab} \pm 0.003$	4.49 [°] ± 0.55	$0.016^{a} \pm 0.006$	$0.24^{a} \pm 0.09$	2.99 ^ª ± 0.34
mangle	nuevas		В	$0.026^{ab} \pm 0.002$	5.50 [°] ± 0.60	$0.025^{a} \pm 0.003$	$0.14^{a} \pm 0.02$	3.61 [°] ± 0.50
			С	$0.028^{ab} \pm 0.001$	5.76 [°] ± 0.50	$0.022^{a} \pm 0.002$	$0.16^{a} \pm 0.02$	$3.06^{\circ} \pm 0.33$
			D	0.031 ^{abc} ± 0.001	$5.48^{\circ} \pm 0.54$	$0.019^{a} \pm 0.004$	$0.17^{a} \pm 0.02$	$2.67^{\circ} \pm 0.37$
Promedio del r	nuestreo			0.028 ± 0.002	5.31 ± 0.70	0.021 ± 0.005	0.18 ± 0.05	3.08 ± 0.48
		Agosto-	А	$0.019^{a} \pm 0.003$	$2.60^{a} \pm 0.50$	$0.021^{a} \pm 0.016$	$0.37^{ab} \pm 0.24$	$2.65^{\circ} \pm 0.16$
		septiembre	В	$0.025^{ab} \pm 0.001$	$2.46^{a} \pm 0.31$	$0.026^{a} \pm 0.008$	$0.19^{a} \pm 0.06$	$2.56^{\circ} \pm 0.10$
			С	$0.023^{ab} \pm 0.001$	$2.31^{a} \pm 0.16$	$0.022^{a} \pm 0.010$	$0.54^{\circ} \pm 0.28$	$2.74^{\circ} \pm 0.18$
			D	$0.022^{ab} \pm 0.001$	$2.69^{a} \pm 0.25$	$0.023^{a} \pm 0.010$	$0.20^{a} \pm 0.02$	2.51 [°] ± 0.22
Promedio del r	nuestreo			0.022 ± 0.003	2.52 ± 0.22	0.023 ± 0.010	0.32 ± 0.23	2.62 ± 0.13
Promedio globa	al			0.032 ± 0.010	3.43 ± 1.27	0.020 ± 0.008	0.30 ± 0.18	2.50 ± 0.74
Laguncularia	Hojas	Marzo-abril	D	0.046 ^{ca} ± 0.001	1.98 ^a ± 0.01	$0.060^{\circ} \pm 0.001$	0.14 ^a ± 0.01	4.82 ^e ± 0.13
racemosa	viejas	Agosto-						
		septiembre	D	0.065 [°] ± 0.022	4.71 ^⁵ ± 0.16	$0.013^{a} \pm 0.002$	$0.38^{ab} \pm 0.10$	$1.91^{ab} \pm 0.09$
Laguncularia	Hojas	Marzo-abril	D	$0.023^{ab} \pm 0.004$	2.50 ^a ± 0.71	$0.016^{a} \pm 0.001$	$0.25^{a} \pm 0.06$	3.01 [°] ± 0.25
racemosa	nuevas	Agosto-						
		septiembre	D	$0.022^{a} \pm 0.002$	$4.94^{b} \pm 0.25$	$0.018^{a} \pm 0.003$	$0.24^{a} \pm 0.05$	$3.76^{d} \pm 0.26$
Promedio globa	al			0.039 ± 0.022	3.53 ± 1.42	0.027 ± 0.021	0.25 ± 0.11	3.38 ± 1.14

Tabla 23. Concentración de los cinco metales analizados (μg/g base seca ± DE) en las muestras de hojas de las dos especies de mangles obtenidas durante los dos muestreos en el sistema lagunar Estero de Urías¹.

^{1.} Diferente superíndice de los promedios por columna para cada metal, indica diferencia significativa (p<0.05).

Las concentraciones promedio de Cu y Pb encontradas en el presente estudio en las hojas de *R. mangle* son significativamente mayores a los promedios reportados (de 23 a 57 veces para Cu, y de 13 a 54 veces para Pb) en la misma especie en una zona de manglares de Río de Janeiro Brasil (Silva *et al.*, 1990). Sin embargo, los promedios de Zn resultaron ser significativamente menores a los encontrados en dicho estudio (entre 2 y 5 veces). En cuanto a la especie *L. racemosa*, las concentraciones promedio de Cu encontradas en este estudio en las hojas son similares a las de un estudio en la Bahía Punta Mala en Panamá (Defew *et al.*, 2005), pero muy inferiores en los casos de Pb y Zn (de 11 a 47, y de 10 a 27 veces, respectivamente). Asímismo, Machado *et al.* (2002b) estudiaron los niveles de metales en hojas de esta especie de mangle blanco en la Bahía Guanaba en el sureste de Brasil y encontraron promedios de Cu (de 7 a 10 μ g/g), Pb (de 1 a 8.9 μ g/g) y Zn (de 14 a 28 μ g/g), los cuales resultan ser mayores a los obtenidos en este estudio pero más evidentes para Pb (de 2 a 68 veces) y para Zn (de 4 a 21 veces).

MacFarlane *et al.* (2007) hicieron un resumen de las concentraciones de Cu, Pb y Zn reportadas en diferentes especies de mangles en estudios realizados en varias regiones del mundo, con intervalos que resultan ser muy variables y relacionados con los impactos antropogénicos. Los niveles de Cu y Pb fueron mayores en las especies de la familia *Avicenniaceae* y en la especie *L. racemosa* en comparación con las especies de la familia *Rhizophoraceae*, mientras que los niveles de Zn se comportaron de manera opuesta. Este comportamiento no fue observado en los datos de las dos especies del presente estudio, aunque los niveles de Hg y Zn fueron ligeramente mayores en la especie *L. racemosa*.

Los mangles incorporan los metales a partir de la fase disuelta del agua intersticial de los sedimentos (Harbison, 1986; Tam y Yao, 1998). El análisis de correlación de Pearson mostró asociaciones significativas (p<0.05) entre las concentraciones en la fase disuelta y en las hojas de *R. mangle* en los siguientes casos: para Cd en hojas nuevas y viejas (r=0.56 y r= 0.73, respectivamente), y para Zn en hojas viejas (r= -0.69). El hecho de que no se hayan presentado correlaciones entre la fase disuelta de los metales y su contenido en las hojas

indica que los mecanismos de incorporación de éstos son complejos y que no necesariamente concentraciones disueltas altas reflejarán concentraciones altas en las plantas. Por otro lado, no tenemos certeza de que los niveles de metales en las muestras de agua obtenidas representen las concentraciones de los mismos que están en contacto con los mangles. Los niveles de metales en los dos tipos de hojas mostraron asociaciones entre si para Pb (r= 0.59) y para Zn (r= 0.67). Ahora, las asociaciones entre metales en las hojas nuevas de mangle se detectaron para Cd:Cu (r= 0.74), Cd:Pb (r= -0.50), Cu:Zn (r= 0.51) y Hg:Pb (r= -0.51); las asociaciones entre hojas nuevas y hojas viejas fueron detectadas para Cd:Pb (r= -0.77), Cd:Zn (r= 0.60), Cu:Cd (r= 0.54), Cu:Pb (r= -0.90), Cu:Zn (r= 0.84) y Zn:Pb (r= -0.58). Estas correlaciones pueden indicar que Cd, Cu y Zn tienen mecanismos de asimilación y almacenamiento similares, o bien de rutas de incorporación bioquímicas similares, pero también que provienen de fuentes comunes de contaminación, como ha sido comprobado en otros organismos (Szefer, 2000; Luoma y Rainbow, 2005). Asímismo, se observa que las correlaciones entre Hg y Pb con negativas, posiblemente debido a que no ocurren en vías comunes, ni tampoco con el resto de los metales, como también ha sido probado con otros organismos (Luoma y Rainbow, 2005).

Las concentraciones de metales en el agua intersticial de los sedimentos estarán regidas por las condiciones óxido-reductoras dominantes en los mismos y solo metal disuelto podrá ser absorbido por las raices de los mangles (Harbison, 1986; Tam y Yao, 1998). Así, el factor de bioconcentración (FBC) se calculó por la relación de la concentración promedio del metal en los dos tipos de hojas y la concentración en la fracción reactiva del mismo en el sedimento asociado, valores que se presentan en la Tabla 24. El orden general de los FBC fueron Hg>Zn>Cu>Pb>Cd. Tanto los valores para Cd (0.06 a 0.10) como para Pb (intervalo de 0.05 a 0.12) fueron similares en los 4 sitios durante los dos muestreos en ambas especies. Los FBC para Cu durante el muestreo de marzo-abril representaron prácticamente dos veces el determinado durante el muestreo de FBC para Hg fue más variable ya que presentó valores altos en el sitio C (1.31)
Metal	Muestreo	Especie	Sitio A	Sitio B	Sitio C	Sitio D
Cd	Marzo- Abril	R. mangle L. racemosa	0.06 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.08 ± 0.02	0.09 ± 0.02 0.07 ± 0.01
	Agosto- Septiembre	R. mangle L. racemosa	0.07 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.06 ± 0.01 0.10 ± 0.02
Cu	Marzo- Abril	R. mangle L. racemosa	0.37 ± 0.09	0.46 ± 0.07	0.48 ± 0.08	0.42 ± 0.02 0.22 ± 0.04
	Agosto- Septiembre	R. mangle L. racemosa	0.27 ± 0.02	0.27 ± 0.13	0.23 ± 0.07	0.26 ± 0.04 0.45 ± 0.06
Hg	Marzo- Abril	R. mangle L. racemosa	0.27 ± 0.05	0.39 ± 0.04	1.31 ± 0.01	0.48 ± 0.28 1.03 ± 0.45
	Agosto- Septiembre	R. mangle L. racemosa	0.36 ± 0.20	0.30 ± 0.05	0.34 ± 0.11	0.61 ± 0.25 0.39 ± 0.07
Pb	Marzo- Abril	R. mangle L. racemosa	0.08 ± 0.04	0.03 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.05 ± 0.01 0.06 ± 0.01
	Agosto- Septiembre	R. mangle L. racemosa	0.12 ± 0.05	0.10 ± 0.02	0.11 ± 0.07	0.07 ± 0.03 0.06 ± 0.01
Zn	Marzo- Abril	R. mangle L. racemosa	0.50 ± 0.05	0.55 ± 0.09	0.39 ± 0.21	0.46 ± 0.18 0.76 ± 0.28
	Agosto- Septiembre	R. mangle L. racemosa	0.11 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.10 ± 0.01	0.13 ± 0.02 0.17 ± 0.01

Tabla 24. Factores de bioconcentración para los 5 metales en las hojas de las dos especies de mangle estudiadas en el Estero de Urías, Puerto de Mazatlán.

para *R. mangle* y D (1.03) para *L. racemosa* durante el primer muestreo y en el sitio D (0.61) para *R. mangle* durante el segundo muestreo; en el resto de los sitios los valores fueron similares en las dos especies (0.27 a 0.48) durante los dos muestreos. En contraste, los valores para Zn tuvieron una variación entre los dos muestreos en las dos especies, ya que fueron aproximadamente entre 4 y 5 veces mayores en todos los sitios durante el muestreo de marzo-abril respecto a los encontrados en el segundo muestreo. MacFarlane *et al.* (2007) reportaron un resumen de los valores de FBC para Cu, Pb y Zn en hojas de diferentes especies de mangles en estudios de varias regiones del mundo. Los intervalos para las especies de la familia *Rhizophoraceae* y de la especie *L. racemosa* fueron, en general, similares a los encontrados en este estudio para los 3 metales mencionados.

Los manglares son organismos que pueden tolerar concentraciones altas de metales en las raíces y que por diversos mecanismos (por ejemplo las metalotioneínas y las fitoquelatinas, Cobbet, 2000), limitan su transporte a otros órganos de la planta (MacFarlane y Burchett, 2002). Numerosos estudios con diversas especies de *Avicennia spp., Rhizophora spp.* y *Kandelia spp.*, han demostrado que metales como Cu, Zn, Pb, Fe, Mn y Cd se acumulan predominantemente en los tejidos de las raíces y que sus concentraciones en el follaje son significativamente menores (Peters *et al.*, 1997; MacFarlane *et al.*, 2007). Así, los valores del FBC son bajos, aunque en algunos casos se han detectado valores de hasta 1.3-2.4 en la especie *Avicennia marina* colectada en sitios contaminados de Hong Kong (Chen *et al.*, 2003) y de la costa Saudita del Golfo Arábigo (Sadiq y Zaidi, 1994).

8.6.3. Moluscos bivalvos

Los programas de monitoreo de contaminantes en sistemas costeros se llevan a cabo con organismos que por sus características biológicas y ecológicas, permiten conocer los patrones geográficos y temporales de distribución y acumulación de los mismos. Los moluscos bivalvos, junto con las macroalgas, son ampliamente utilizados como biomonitores de metales (Rainbow y Phillips, 1993; Wolterbeek, 2002). En este contexto, surgió el Programa *Mussel Watch* (mejillón centinela) en los Estados Unidos a mediados de los años 70´s, en el que se empezaron a colectar sedimentos marinos y organismos (mejillones y ostiones), en diferentes sitios de estuarios y sistemas costeros (Goldberg *et al.*, 1978).

Se obtuvieron muestras de dos organismos bivalvos (ostión de manglar Crassostrea corteziensis y mejillón Mytella strigata), los cuales tienen una amplia distribución a través de las costas del Pacífico (Osuna-López et al., 1990; Szefer et al., 1998). Los resultados de las concentraciones de los 5 metales en los dos organismos se presentan en la Tabla 25. La distribución de los intervalos de concentración de los metales en el ostión fueron ($\mu g/g$): Zn (263-382)> Cu (33.7-45.0)> Pb (0.38-1.97)> Cd (0.22-0.65)> Hg (0.032-0.078). La concentración promedio significativamente (p<0.05) mayor de Cd se detectó en el sitio A (0.35) $\mu g/g$) durante el primer muestreo y las menores en el sitio B (0.22 $\mu g/g$) durante el primer muestreo y en el sitio D (0.24 μ g/g) durante el segundo muestreo. En cuanto a Hq, las menores concentraciones se detectaron en el sitio D durante los dos muestreos (0.37 μ g/g en el primero y 0.32 μ g/g en el segundo) mientras que las mayores se presentaron en el sitio A durante ambos muestreos (0.73 µg/g en el primero y 0.78 µg/g en el segundo). Las concentraciones promedio de Cu tuvieron una variación temporal, ya que las encontradas en el muestreo de marzo-abril fueron mayores (p<0.05) a las detectadas en el muestreo de agosto-septiembre. Asímismo, las concentraciones de Pb y Zn tuvieron una variación significativa (p<0.05) entre los dos muestreos aunque de manera contraria: Pb mostró los valores altos durante el muestreo de agosto-septiembre mientras que para Zn se presentaron en el muestreo de marzo-abril. Este comportamiento de Cu, Pb y Zn es contrario al encontrado en estudios previos con la especie C. iridescens en la Bahía de Mazatlán (Páez-Osuna y Marmolejo-Rivas, 1990; Soto-Jiménez et al., 2001), donde los contenidos de los metales esenciales estuvieron asociados a la talla de los organismos.

Las concentraciones promedio encontradas en el presente estudio resultaron ser significativamente menores a las reportadas en dos estudios (Ruelas-Inzunza y Páez-Osuna, 2000; Frías-Espericueta *et al.*, 2005) en organismos de la misma especie colectados en un sitio del manglar del Estero de Urías: entre 3.1 y 27.3

Organismo	Muestreo	Sitio	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn
Ostión	Marzo-	А	$0.35^{b} \pm 0.12$	$43.4^{\circ} \pm 5.4$	$0.073^{b} \pm 0.009$	0.57 ^a ± 0.21	$346^{d} \pm 27.0$
(Crassostrea	Abril	В	$0.22^{a} \pm 0.02$	42.4 ^c ± 7.1	$0.067^{ab} \pm 0.023$	$0.61^{a} \pm 0.04$	$357^{d} \pm 27.0$
Corteziensis)		С	$0.25^{ab} \pm 0.05$	$53.2^{d} \pm 2.2$	$0.063^{ab} \pm 0.031$	$0.49^{a} \pm 0.05$	382 ^d ± 12.7
		D	$0.25^{ab} \pm 0.03$	$45.0^{\circ} \pm 4.2$	$0.037^{a} \pm 0.003$	$0.38^{a} \pm 0.08$	307 ^d ± 10.8
Promedio del n	nuestreo		0.27 ± 0.08	46.0 ± 6.5	0.060 ± 0.023	0.51 ± 0.13	348 ± 34.5
	Agosto-	А	$0.30^{ab} \pm 0.09$	33.7 ^b ± 0.62	$0.078^{b} \pm 0.007$	$2.0^{c} \pm 0.37$	263 ^b ± 3.1
	Septiembre	В	$0.30^{ab} \pm 0.05$	34.2 ^b ± 1.1	$0.056^{ab} \pm 0.014$	1.9 ^c ± 0.07	263 ^b ± 1.5
	-	С	$0.26^{ab} \pm 0.02$	$33.8^{b} \pm 0.90$	$0.040^{ab} \pm 0.006$	1.7 ^c ± 0.20	$266^{b} \pm 4.6$
		D	$0.24^{a} \pm 0.03$	$34.0^{b} \pm 1.5$	$0.032^{a} \pm 0.011$	1.6 ^c ± 0.25	$263^{b} \pm 4.9$
Promedio del n	nuestreo		0.27 ± 0.06	33.9 ± 0.76	0.052 ± 0.021	1.8 ± 0.27	264 ± 3.0
Promedio globa	al		0.27 ± 0.07	40.0 ± 7.7	0.056 ± 0.022	1.1 ± 0.69	306 ± 49.3
Mejillón	Marzo-	А	$0.19^{a} \pm 0.02$	10.7 ^a ± 0.51	$0.077^{b} \pm 0.007$	$0.87^{b} \pm 0.06$	16.6 ^b ± 0.55
(Mytela	Abril	В	$0.19^{a} \pm 0.01$	$9.1^{a} \pm 0.65$	$0.060^{ab} \pm 0.004$	$0.87^{b} \pm 0.04$	15.6 ^b ± 0.51
strigata)		С	$0.18^{a} \pm 0.01$	$9.9^{a} \pm 0.01$	$0.041^{ab} \pm 0.005$	$1.0^{b} \pm 0.05$	16.1 ^b ± 0.56
		D	$0.18^{a} \pm 0.01$	$9.3^{a} \pm 0.50$	$0.034^{a} \pm 0.001$	$0.96^{b} \pm 0.10$	17.5 ^b ± 0.78
Promedio del n	nuestreo		0.19 ± 0.01	9.8 ± 0.74	0.053 ± 0.018	0.93 ± 0.09	16.5 ± 0.91
	Agosto-	А	$0.27^{ab} \pm 0.01$	$5.0^{a} \pm 0.61$	0.15 ^c ± 0.035	$2.4^{d} \pm 0.18$	$9.5^{a} \pm 0.26$
	Septiembre	В	$0.26^{ab} \pm 0.01$	$4.9^{a} \pm 0.25$	$0.066^{ab} \pm 0.010$	$2.6^{d} \pm 0.08$	$9.5^{a} \pm 0.36$
		С	$0.26^{ab} \pm 0.01$	$5.1^{a} \pm 0.45$	$0.050^{ab} \pm 0.009$	$2.6^{d} \pm 0.22$	$9.3^{a} \pm 0.13$
		D	$0.27^{ab} \pm 0.01$	$5.6^{a} \pm 0.67$	$0.059^{ab} \pm 0.020$	$2.6^{d} \pm 0.15$	$9.5^{a} \pm 0.24$
Promedio del n	nuestreo		0.27 ± 0.01	5.1 ± 0.42	0.080 ± 0.045	2.5 ± 0.15	9.4 ± 0.21
Promedio globa	al		0.23 ± 0.04	7.5 ± 2.5	0.066 ± 0.036	1.7 ± 0.82	12.9 ± 3.7

Tabla 25. Concentración de los 5 metales analizados (μg/g base seca ± DE) en las dos especies de bivalvos muestreados en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán¹.

¹. Diferente superíndice de los promedios por columna para cada metal, indica diferencia significativa (p<0.05).

veces para Cd; entre 0.8 y 3.3 veces para Cu; entre 2.5 y 65.8 veces para Pb; y entre 3.0 y 11.1 veces para Zn. Similarmente, los niveles de Cu, Pb y Zn encontrados en este estudio también fueron menores a los encontrados en diferentes sistemas costeros del Golfo de California, incluido el Estero de Urías, aunque más notoriamente para el caso de Cu y Zn (Páez-Osuna et al., 2002). Esto posiblemente se deba a que los organismos han activado mecanismos de eliminación de estos metales, considerando que los niveles biodisponibles de éstos en los sedimentos se mantienen en niveles importantes. Los niveles encontrados en estos organismos en este estudio no pueden ser considerados como de riesgo para la biota. Sin embargo, es reconocido que son muchos los factores que afectan la acumulación de los metales y que ocurren patrones de distribución variables entre organismos en condiciones ambientales similares de un ecosistema marino (Luoma y Rainbow, 2005). Diversos estudios con especies de ostiones han demostrado su capacidad como biomonitores de la contaminación con metales en los ecosistemas costeros (por ej. Rainbow y Phillips, 1993; Cantillo, 1998; Szefer et al., 1998; Ke y Wang, 2001; Soto-Jiménez et al., 2001; O'Connor, 2002; Páez-Osuna et al., 2002; Rebelo et al., 2003; Silva et al., 2003a), debido a que la acumulación de estos contaminantes en sus tejidos ha sido elevada.

El análisis de correlación de Pearson entre los contenidos de metales en el ostión demostraron correlaciones significativas (p<0.05) entre Cd:Hg (r= -0.91), Cu:Zn (r= 0.93), Cu:Pb (r= -0.81) y Pb:Zn (r= -0.94). Estas pueden indicar que Cu y Zn tienen mecanismos de asimilación y almacenaje similares, y rutas bioquímicas similares dado que son metales esenciales; mientras que Cd, Hg y Pb ocurren en vías diferentes a estos (Szefer, 2000; Luoma y Rainbow, 2005). En este sentido, los órdenes de concentración de la fracción biodisponible en los sedimentos fue la misma que para el ostión, aunque solo se observó correlación significante (p<0.05) entre sus concentraciones para el caso de Zn (r= 0.78) En contraste, los órdenes de concentración de las fases del agua fueron diferentes al observado en el ostión; se detectaron correlaciones significativas (p<0.05) entre la fase suspendida y el ostión para Cu (r= 0.87), Hg (r= -0.79), Pb (r= -0.99) y Zn (r= -0.94). Este comportamiento posiblemente esté asociado a las diferentes velocidades de

intercambio de los metales en los organismos y a que los niveles de metales dependen de varios factores, no solo de la concentración en las fases del agua.

Similarmente a lo encontrado en la fracción biodisponilble de los sedimentos y en el ostión, los intervalos de distribución de concentración de los metales en el mejillón fueron (μg/g): Zn (9.25-17.48)> Cu (4.93-10.73)> Pb (0.87-2.61)> Cd (0.18-(0.27)>Hg (0.034-0.145). No se detectaron variaciones significativas (p>0.05) entre los muestreos en los contenidos de Cd y Cu aunque hubo tendencias en los dos casos: fueron ligeramente mayores durante el muestreo de agosto-septiembre (intervalo de 0.26 a 0.27 µg/g) para Cd y ligeramente mayores en el muestreo de marzo-abril (intervalo de 9.10 a 10.73 µg/g) para Cu. En cambio, el nivel significativamente menor (p<0.05) de Hg se encontró en el sitio D (0.034 $\mu g/g$) durante el primer muestreo mientras que el mayor (p<0.05) en el sitio A (0.145 μ g/g) durante el muestreo de agosto-septiembre; los otros sitios tuvieron niveles similares en los dos muestreos. Las concentraciones de Pb y Zn si tuvieron una variación entre muestreos significativa (p<0.05), aunque en épocas diferentes: Pb mostró las mayores durante el muestreo de agosto-septiembre (2.37 a 2.61 μ g/g) mientras que para Zn se presentaron durante el muestreo de marzo-abril (15.57 a 17.48 µg/g). Variaciones similares para Cu y Pb, y contrarias para Cd y Zn habían sido previamente reportadas por Marmolejo-Rivas y Páez-Osuna (1990) en organismos de la misma especie recolectadas en un punto cercano al sitio C del presente estudio. En un trabajo posterior en un sitio de manglar también cercano al sitio C del presente estudio, Ruelas-Inzunza y Páez-Osuna (2000) encontraron variaciones similares de Cd y Cu en la misma especie pero contrarios de Pb y Zn. Este comportamiento puede ser explicado por las respuestas metabólicas del organismo cuando es expuesto a diferentes concentraciones de los metales, pues la acumulación es influenciada por múltiples factores biológicos y ambientales (Luoma y Rainbow, 2005).

Las concentraciones promedio de metales en *M. strigata* fueron menores a las previamente reportadas en esta especie en sitios de manglar del Estero de Urías (Marmolejo-Rivas y Páez-Osuna, 1990; Szefer *et al.*, 1998; Ruelas-Inzunza y Páez-Osuna, 2000) en proporciones diferentes: de 1.5 a 5.6 veces para Cd; de 1.2 a 35.5

veces para Cu; de 0.40 a 11.5 veces para Pb; y de 4.4 a 11.9 veces para Zn. Esto puede ser resultado de que en años anteriores las descargas antropogénicas con metales eran más elevadas, lo que fue documentado para Pb por eliminación de su uso en gasolinas (Soto-Jiménez *et al.*, 2006), o bien que los organismos han logrado su eliminación de una manera eficiente.

Cantillo (1998) reporta concentraciones de metales en ostión y mejillón que son consideradas como indicadoras de contaminación con estos elementos. Al compararlas con las concentraciones promedio encontradas en los dos organismos en este estudio, encontramos que Cd, Hg, Pb y Zn no sobrepasan estos valores. En el caso de Cu, los niveles encontrados en *M. strigata* en el muestreo de marzo.abril igualan dicho valor indicativo, lo que sugiere que debe hacerse un seguimiento más exhaustivo en el comportamiento de las concentraciones de este metal en el sistema laguanar. Esto tomando en cuenta que, como se mencionó en el párrafo anterior, las concentraciones de Cu han disminuido en el mejillón respecto a estudios previos (de 1.2 a 35.5 veces).

El análisis de correlación de Pearson mostró las siguientes asociaciones significativas (p<0.05) en el mejillón: Cd:Zn (r= -0.97), Cd:Cu (r= -0.96), Cd:Pb (r= 0.97), Cu:Pb (r= -0.96), Cu:Zn (r= 0.99) y Pb:Zn (r= -0.98). Asímismo, las dos especies de bivalvos mostraron asociaciones (p<0.05) entre Cu (r= 0.88), Pb (r= 0.98) y Zn (r= 0.96). Estos resultados pueden indicar que hay vías comunes de contaminación y mecanismos bioquímicos internos similares entre Cd y Pb, y entre Cu y Zn; sin embargo los dos grupos de metales no ocurren en vías comunes, dado que los dos últimos son esenciales (Luoma y Rainbow, 2005). También se observaron correlaciones (p<0.05) entre el contenido de Cu (r= 0.78), Pb (r= -0.98) y Zn (r= -0.99) en la fase suspendida del agua y el mejillón; similarmente a lo observado en ostión, el contenido de metales no solamente está determinado por su contenido en el agua. Las diferencias en las cantidades acumuladas de Cu y Zn entre las dos especies son debidas a las diferencias en la eficiencia de asimilación (mayor en el ostión) y en las tasas de eliminación (mayor en el mejillón) (Wang y Fisher, 1999; Luoma y Rainbow, 2005).

Una manera más eficaz de medir la exposición de un organismo a los metales es la determinación del factor de bioconcentración (FBC), el cual fue calculado por la relación de la concentración en el organismo respecto a la encontrada en la fracción biodisponible del sedimento asociado (Figura 31), considerando que se alimentan de partículas en suspensión. El orden general de los promedios del FBC en ostión fue: Zn (10.6)>>Cu (2.35)>Cd (0.46) ≈Hg (0.44)> Pb (0.14). Al compararlos por sitios durante los muestreos, los valores para Cu y Zn fueron ligeramente mayores durante el primer muestreo, similares entre muestreos en los casos de Cd y Hg, y mayores durante el segundo muestreo en el caso de Pb. Comportamientos similares fueron encontrados por Soto-Jiménez *et al.* (2001) en la especie *Crassostrea iridescens* en sitios de la Bahía de Mazatlán y por Szefer *et al.* (1999) en la especie *Ostrea cucullata* en sitios del Golfo de Aden (Yemén). Estos resultados muestran la alta capacidad de las especies de ostión para acumular Cu y Zn a partir de la fracción biodisponible de los sedimentos, la cual es más limitada para los otros 3 metales.

En el caso del mejillón *M. strigata*, el orden general de los promedios del BCF difirieron de los encontrados en el ostión, siendo el siguiente: Hg (0.53)> Cu (0.44) ≈Zn (0.43) ≈Cd (0.39)> Pb (0.22). Los valores para Cu y Zn en todos los sitios fueron mayores durante el muestreo de marzo-abril, contrario al comportamiento de los valores de Cd, Hg y Pb, aunque la variación temporal fue mas clara en los casos de Cu y Pb. Szefer et al. (1998) determinó FBC en esta misma especie en el Estero de Urías. Los valores encontrados en este trabajo son significativamente menores a los encontrados en dicho estudio: de 1.3 a 3.3 veces para Cd, de 2.5 a 3.9 veces para Cu y de 3.0 a 6.3 veces para Zn; en contraste, los valores fueron 2 veces mayores en el caso de Pb. Las especie de mejillón son reconocidas como excelentes biomonitoras de la exposición a metales en ecosistemas costeros templados (Phillips y Rainbow, 1994; Cantillo, 1998; Szefer, 1998) y recientemente Silva et al. (2006) se utilizó especie M. charruana en la costa tropical de Brasil. Considerando los resultados encontrados en este estudio tanto para ostión como para mejillón, podemos decir que los impactos antropogénicos en el sistema lagunar han decrecido en loa años recientes. El relativamente alto FBC encontrado para Hg en el mejillón nos indica que *M. strigata* puede ser utilizado como biomonitor de la exposición de



Figura 31. Factores de bioconcentración en las dos especies de bivalvos durante los dos períodos, en el sistema lagunar Estero de Urías.

este metal, lo cual es relevante en los sistemas costeros donde se generan condiciones para que sea transformado en especies orgánicas y que llegan a representar >60% de la concentración total de Hg detectada en los organismos (Fitzgerald y Lamborg, 2005).

8.6.4. Crustáceos

Todos los organismos invertebrados acumulan metales sean esenciales o no, aunque en diferente grado de una especie a otra y de un tejido a otro, aún desarrollándose en el mismo habitat (Rainbow, 2002; Luoma y Rainbow, 2005). Ya sea que la concentración detectada en un tejido sea alta o baja, no puede tomarse como una escala absoluta, debido a que las respuestas metabólicas producen concentraciones atípicas en las especies y tejidos, además de la influencia de los factores extrínsecos. Particularmente en los crustáceos, las concentraciones en los tejidos y en el organismo completo varían grandemente, aún en ausencia de impactos antropogénicos (Rainbow, 1998). Los factores que afectan la distribución de metales en los tejidos de los crustáceos, como son la condición fisiológica (mayor asimilación de metales esenciales bajo estas dos condiciones), ecdisis (las cantidades acumuladas en el exoesqueleto se reducen significativamente cuando ocurre la muda), condiciones ambientales (ocurren variaciones en la incorporación de metales en función de la salinidad y la temperatura), talla y edad (pueden producirse desbalances entre la incorporación y la eliminación), sexo (puede ser menor en las hembras) y época de año (producto de ciclo biológicos del organismo y/o de cambios en la biodisponibulidad) ((Mance, 1987; Wang y Fisher, 1999; Pourang et al., 2004; Keteles y Fleeger, 2001; Capo et al., 2005). Considerando esto y el hecho de que estos organismos son móviles, es difícil relacionar las concentraciones de metales con un sitio en partícular, a menos que sea una fuente puntual bien identificada (Rainbow, 1998).

A pesar de esto, hay varias razones por las cuales a varias especies de crustáceos se les han estudiado la distribución de metales pesados en diferentes tejidos (por ej. Páez-Osuna y Ruíz-Fernández, 1995; Páez-Osuna y Tron-Mayen, 1995, 1996; Wang y Fisher, 1999; Tungare y Sawant, 2002; Drava *et al.*, 2004):

- a) Son especies de alto valor comercial por lo que es necesario evaluar los posibles riesgos a la salud de los consumidores.
- b) Dado que son especies que están colocadas en el centro de las tramas tróficas, pueden proveer información sobre la la biomagnificación desde estratos inferiores y la transferencia a estratos superiores.
- c) Su gran longevidad permite conocer la relación entre la talla y la concentración de metales como el Hg, cuya persistencia en los organismos es alta.

En el presente estudio se recolectaron dos especies de camarón y una de jaiba para estudiar la distribución de Cd, Cu, Hg, Pb y Zn en diferentes tejidos, y su potencial para ser transferidos a estratos superiores de la trama trófica en el sistema lagunar de Urías.

8.6.4.1. Camarón

Los tejidos que se le analizaron para determinar el contenido de metales en el camarón fueron el músculo, exoesqueleto y hepatopáncreas; los resultados obtenidos en el camarón blanco *Litopenaeus vannamei* se presentan en la Tabla 26. Acorde a lo esperado, el patrón de distribución general de los metales en los tejidos fue hepatopáncreas> músculo \approx exoesqueleto, observándose las diferencias más evidentes en Cd y Cu, mientras que la distribución general de las concentraciones por metales fue Cu> Zn> Pb> Cd> Hg.

Los intervalos de concentración (μ g/g base seca) en el músculo fueron: Zn (13.42-14.82)>Cu (10.61-13.69)>Pb (0.34-1.81)>Cd (0.064-0.102)>Hg (0.031-0.050). Sólo se detectaron variaciones entre muestreos en los contenidos de Pb en músculo, con las concentraciones significativamente mayores (p<0.05) durante el muestreo de agosto-septiembre. En el exoesqueleto, los intervalos de concentración (μ g/g base seca) fueron ligeramente diferentes: Cu (9.47-22.59)>Zn (8.17-13.11)>Pb (0.67-1.59)>Cd (0.069-0.095)>Hg (0.010-0.064). Aunque también en este tejido solo se detectaron variaciones significativas (p<0.05) entre muestreos en el contenido de Pb, con las concentraciones menores en el muestreo de marzo-abril, Cu y Hg muestran una clara tendencia a valores mas elevados durante el primer muestreo pero debido a las altas desviaciones no resultaron con diferencias estadísticas. Los intervalos de

Tejido	Muestreo	Sitio	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn
Músculo	Marzo- Abril	A B C D	$0.078^{a} \pm 0.018$ $0.064^{a} \pm 0.012$ $0.076^{a} \pm 0.023$ $0.088^{a} \pm 0.035$	$13.5^{a} \pm 5.1$ $11.3^{a} \pm 0.52$ $13.7^{a} \pm 0.46$ $13.0^{a} + 0.04$	$\begin{array}{l} 0.045^{abc} \pm 0.009 \\ 0.050^{abc} \pm 0.010 \\ 0.044^{abc} \pm 0.004 \\ 0.040^{abc} \pm 0.003 \end{array}$	$0.43^{a} \pm 0.06$ $0.37^{a} \pm 0.07$ $0.35^{a} \pm 0.08$ $0.34^{a} \pm 0.02$	$14.1^{bc} \pm 0.64$ $13.4^{abc} \pm 0.49$ $14.1^{bc} \pm 0.88$ $14.0^{bc} \pm 0.36$
Promedio del mue	streo	_	0.077 ± 0.023	12.9 ± 2.5	0.045 ± 0.007	0.38 ± 0.07	13.9 ± 0.63
	Agosto-	А	$0.092^{a} \pm 0.004$	$10.9^{a} \pm 0.01$	$0.031^{ab} \pm 0.002$	$1.7^{cd} \pm 0.01$	$14.2^{bc} \pm 0.14$
	Septiembre	В	$0.091^{a} \pm 0.004$	$11.0^{a} \pm 0.35$	$0.036^{abc} \pm 0.003$	$1.8^{d} \pm 0.05$	$14.4^{bc} \pm 0.14$
		Ē	$0.094^{a} \pm 0.003$	$10.6^{a} \pm 0.14$	$0.035^{abc} \pm 0.001$	$1.6^{cd} \pm 0.02$	$14.8^{bc} \pm 0.28$
		Ď	$0.10^{a} \pm 0.001$	$11.0^{a} \pm 0.43$	$0.036^{abc} \pm 0.001$	$1.6^{cd} \pm 0.01$	$14.8^{bc} \pm 0.39$
Promedio del mues	streo		0.095 ± 0.005	10.9 ± 0.27	0.035 ± 0.003	1.7 ± 0.09	14.5 ± 0.35
Promedio global		13.9	0.083 ± 0.020	12.2 ± 2.2	0.041 ± 0.008	0.81 ± 0.63	14.1 ± 0.63
Exoesqueleto	Marzo-	А	0.069 ^a ± 0.010	12.5 ^ª ± 1.6	$0.033^{ab} \pm 0.023$	$0.70^{b} \pm 0.05$	$10.0^{ab} \pm 2.00$
	Abril	В	$0.083^{a} \pm 0.015$	17.0 ^a ± 4.8	$0.048^{abc} \pm 0.035$	$0.72^{b}_{.} \pm 0.03$	13.1 ^{abc} ± 4.21
		С	$0.083^{a} \pm 0.005$	13.7 ^a ± 3.7	$0.043^{abc} \pm 0.033$	$0.75^{b}_{.} \pm 0.03$	$8.2^{a} \pm 0.84$
		D	$0.084^{a} \pm 0.007$	$22.6^{a} \pm 6.4$	$0.064^{bc} \pm 0.023$	$0.67^{\circ} \pm 0.04$	11.0 ^{abc} ± 0.98
Promedio del mues	streo		0.080 ± 0.011	16.4 ± 5.7	0.047 ± 0.028	0.71 ± 0.05	10.6 ± 2.8
	Agosto-	Α	$0.095^{a} \pm 0.005$	$9.5^{a} \pm 0.21$	$0.010^{a} \pm 0.001$	1.6 ^{cd} ± 0.19	11.3 ^{abc} ± 0.28
	Septiembre	В	$0.095^{a} \pm 0.001$	$9.5^{a} \pm 0.07$	$0.016^{ab} \pm 0.002$	1.5 ^c ± 0.03	10.4 ^{abc} ± 0.07
	-	С	$0.094^{a} \pm 0.001$	$9.8^{a} \pm 0.21$	$0.016^{ab} \pm 0.001$	1.6 ^{cd} ± 0.01	10.1 ^{abc} ± 0.07
		D	$0.095^{a} \pm 0.001$	$9.7^{a} \pm 0.50$	$0.012^{a} \pm 0.001$	1.5 ^c ± 0.04	10.8 ^{abc} ± 0.01
Promedio del mues	streo		0.095 ± 0.002	9.6 ± 0.26	0.013 ± 0.003	1.6 ± 0.08	10.8 ± 0.36
Promedio global		13.9	0.085 ± 0.011	14. <u>2 ±</u> 5.7	0.036 ± 0.028	0.99 ± 0.41	10.7 ± 2.3
Hepatopáncreas	Marzo-	Α	1.1 ^b ± 0.38	65.2 ^{bc} ± 17.4	0.068 ^{bc} ± 0.013	0.65 ^b ± 0.18	24.6 ^d ± 0.96
	Abril	В	1.3 ^b ± 0.27	77.6 [°] ± 26.8	0.10 ^{de} ± 0.008	0.80 ^b ± 0.13	24.2 ^d ± 2.78
		С	1.0 ^b ± 0.42	82.3 [°] ± 18.7	0.10 ^{de} ± 0.011	0.76 ^b ± 0.08	24.7 ^d ± 1.17
		D	$0.76^{\circ} \pm 0.06$	68.1 ^{bc} ± 19.3	$0.082^{cd} \pm 0.002$	0.83 ^b ± 0.10	24.5 ^ª ± 1.42
Promedio del mues	streo		1.0 ± 0.34	73.3 ± 20.0	0.087 ± 0.016	0.76 ± 0.13	24.5 ± 1.6
	Agosto-	А	0.11 ^a ± 0.01	47.4 [°] ± 0.85	$0.032^{ab} \pm 0.007$	1.4 ^c ± 0.29	19.8 [°] ± 0.49
	Septiembre	В	0.11 ^a ± 0.01	$45.7^{b} \pm 0.63$	0.12 ^e ± 0.004	1.5 ^c ± 0.08	19.9 ^d ± 0.35
		С	$0.10^{a} \pm 0.01$	$47.6^{b}_{.} \pm 0.42$	0.079^{bc} ± 0.004	1.4 ^c ± 0.02	20.1 ^d ± 0.35
		D	$0.11^{a} \pm 0.01$	47.2 ^b ± 1.77	$0.043^{abc} \pm 0.001$	1.4 ^c ± 0.01	$20.2^{d} \pm 0.07$
Promedio del mue	streo		0.11 ± 0.004	46.9 ± 1.1	0.069 ± 0.039	1.4 ± 0.13	20.0 ± 0.32
Promedio global			0.73 ± 0.52	64.5 ± 20.5	0.081 ± 0.026	0.98 ± 0.35	23.0 ± 2.5

Tabla 26. Distribución de la concentración de los 5 metales (μg/g base seca ± DE) en los tejidos de camarón blanco colectados en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán¹.

¹. Diferente superíndice de los promedios por columna para cada metal, indica diferencia significativa (p<0.05).

concentración de metales fueron mayores en el hepatopáncreas, con la siguiente distribución (µg/g base seca): Cu (45.7-82.3)>Zn (19.79-24.72)>Pb (0.65-1.52)>Cd (0.10-1.25)>Hg (0.043-0.100). Las concentraciones de Cd resultaron ser aproximadamente 10 veces mayores (p<0.05) durante el muestreo de marzo-abril (0.76-1.25 µg/g) respecto a las detectadas durante el muestreo de agostoseptiembre (0.10-0.11 μ g/g), mientras que Pb también mostró variaciones entre las dos épocas aunque los valores mayores se observaron durante el muestreo de agosto-septiembre (1.35-1.52 contra 0.65-0.83 µg/g del muestreo de marzo-abril). El contenido de Cu mostró variaciones entre las dos épocas, con las concentraciones menores durante el muestreo de agosto-septiembre (45.7-47.6 µg/g), que sólo resultaron significativas (p<0.05) en los sitios B y C durante el segundo muestreo (intervalo total 65.2-82.3 μ g/g). En contraste, no hubo variaciones significativas (p>0.05) en las concentraciones de Zn durante los dos muestreos (19.79-24.72 $\mu g/g$); mientras que los contenidos de Hg fueron mayores (p<0.05) en los sitios B y C en ambos muestreos, aunque durante el segundo muestreo se presentó el valor más bajo (sitio A= 0.032 μ g/g) y el más alto (sitio B= 0.124 μ g/g).

En un estudio con camarones blancos de diversos estadios (postlarvas, juveniles y adultos) recolectados en el Estero de Urías y dos lagunas adyacentes, Páez-Osuna y Ruíz-Fernández (1995) encontraron concentraciones muy por encima de las encontradas en este estudio para especimenes de talla similar: entre 0.5 y 20.6 veces para Cd; entre 1.3 y 2.3 veces para Cu; y entre 2.8 y 5.8 para Zn. En un estudio posterior donde se compararon la distribución de metales en varios tejidos de camarones cultivados y silvestres de esta especie recolectados en el Estero de Urías y en la laguna Huizache-Caimanero, Páez-Osuna y Tron-Mayen (1996) reportaron concentraciones en músculo ligeramente mayores de Cu (18.5-19.6 μ g/g) pero significativamente superiores de Zn (40-60 μ g/g) a las encontradas en este estudio; mientras que las concentraciones de Cd resultaron ser no detectables. Las concentraciones de metales reportadas en el exoesqueleto fueron muy superiores a las de este estudio en los casos de Cu (44.4-74.4 μ g/g) y Zn (21-35 μ g/g) mientras que, los niveles de Cd resultaron también no detectables es este tejido. Comparando los resultados de metales

obtenidos en este estudio en el hepatopáncreas con los intervalos de concentración del citado estudio, estos fueron similares para Cu (33.5-95.3 μ g/g), ligeramente mayores para Cd (0.11-3.9 μ g/g) y muy superiores para Zn (88-156 μ g/g).

Este comportamiento en la distribución de metales en los tejidos y en el orden de concentración de éstos en el camarón blanco del presente estudio, también fue observado en camarones azul, blanco y café de la laguna Altata-Ensenada del Pabellón (Ruelas-Inzunza y Páez-Osuna, 2004; Frías-Espericueta *et al.*, 2005), aunque las concentraciones de Cd, Cu, y Zn fueron muy superiores a las encontradas en este estudio mientras que fueron similares en el caso de Pb. Particularmente para *L. vannamei*, los niveles de Cd alcanzaron concentraciones de hasta 5 μ g/g en músculo, de 1.5 μ g/g en exoesqueleto y de 12 μ g/g en hepatopáncreas; las de Cu llegaron a niveles de 20 μ g/g en músculo, de 45 μ g/g en fueron de 50 μ g/g en músculo, de 22 μ g/g en exoesqueleto y de 120 μ g/g en hepatopáncreas.

Este comportamiento también es similar al observado en estudios realizados en otras regiones del mundo. Al estudiar los efectos de los metales sobre el ciclo reproductivo del camarón rojo *Aristeus antennatus* recolectado en sitios del Mediterráneo en la costa de Italia, Drava *et al.* (2004) encontraron intervalos totales de concentración mayores a los de este estudio, mismos que fueron los siguientes (µg/g): de 0.02 a 0.69 para Cd, de 4.6 a 76.4 para Cu, de 0.04 a 0.67 para Pb; y de 38 a 82 para Zn. Previamente, en costas de Turquía del Mediterráneo, Canli *et al.* (2001) reportaron intervalos de concentraciones muy elevados de metales en tejidos de camarón de la especie *Penaeus japonicus*, (µg/g, músculo y hepatopáncreas, respectivamente): para Cd de 0.64-0.91 y de 4.5-16.7; para Cu de 15.7-22.6 y de 270.3-585.7; para Pb de 3.7-5.4 y de 6.8-14.7; y para Zn de 18.0-24.7 y de 75.1-123.5. Rainbow (1998) hace una recopilación de los reportes de literatura sobre los contenidos corporales de Cd, Cu y Zn en crustáceos en diversos sitios del mundo, considerados como contaminados y no contaminados con metales. Al comparar las concentraciones de metales

encontradas en este estudio con las de crustáceos decápodos de dicho reporte, los niveles de Cu se encuentran ligeramente por debajo de ese intervalo (25.2– 110 μg/g) mientras que Cd y Zn están muy por debajo de los mismos (<LD-8.7 y 43.6-96.6 μg/g, respectivamente). Incluso, en este reporte se observa que las concentraciones de metales en crustáceos de regiones contaminadas y de no contaminadas con metales tiene variaciones muy grandes en el contenido de metales esenciales (Cu y Zn) mientras que el contenido de Cd (no esencial) no varía significativamente entre los dos tipos de sitios. El hepatopáncreas es el órgano del tracto digestivo de los crustáceos que acumula las mayores cantidades de metales, lo cual está relacionado con el uso bioquímico y con mecanismos desintoxicación (Rainbow, 1998).

Respecto a las concentraciones de Hg encontradas en las especies de camarón en este estudio, solo se encontraron reportes de su distribución en estudios hechos en otras regiones del mundo. Al-Saleh y Al-Doush (2002) estudiaron el contenido corporal de Hg en *Penaeus semisulcatus* en tres sitios de la costa del Golfo de Arabia Saudita, y encontraron un intervalo de concentración similar al de este estudio: 0.011 a 0.056 μ g/g. En contraste, en el estudio hecho con el camarón rojo *A. antennatus* mencionado anteriormente, Drava *et al.* (2004) encontraron intervalos totales de Hg en el músculo significativamente mayores a los de este estudio: de 1.43-4.88 μ g/g en los machos, y de 0.83-17.55 μ g/g en las hembras.

Se realizó un análisis de correlación de Spearman dado que los datos se comportaron como no normales. Este análisis mostró varias correlaciones significativas (p<0.05) de los metales entre los tejidos: para Cd entre el músculo y el hepatopáncreas (r= -0.67), y entre el exoesqueleto y el hepatopáncreas (r= -0.46); para Cu entre el exoesqueleto y el hepatopáncreas (r= 0.79); para Hg entre el exoesqueleto y el hepatopáncreas (r= 0.47); para Pb entre músculo y el exoesqueleto (r= 0.76), entre el músculo y el hepatopáncreas (r= 0.47); para Pb entre músculo y el exoesqueleto y el hepatopáncreas (r= 0.66); y para Zn entre el músculo y el hepatopáncreás (r= -0.63). En los tejidos se observaron las siguientes correlaciones entre los metales: en el músculo entre Cd:Zn (r= 0.71), Cu:Hg (r= 0.62), Cu:Pb (r=

-0.63) y Hg:Pb (r= -0.75); en el exoesqueleto entre Cd:Zn (r= 0.45), Cd:Pb (r= 0.72), Cu:Hg (r= 0.83) y Cu:Pb (r= -0.63); y en el hepatopáncreas entre Cd:Zn (r= 0.67), Cd:Cu (r= 0.83), Cd:Pb (r= -0.63), Cu:Pb (r= -0.57) y Pb:Zn (r= -0.79). Estas asociaciones entre los metales en los tejidos y entre los tejidos se atribuyen a que los elementos tienen propiedades fisicoquímicas similares y a que ocurren en vías bioquímicas similares (Szefer, 2000; Luoma y Rainbow, 2005).

El comportamiento en las concentraciones de metales entre tejidos del camarón café *Farfantepenaeus californiensis* fue diferente a las observadas en el camarón blanco, además de que no se pudieron determinar variaciones entre las épocas debido a que sólo se recolectaron durante el primer muestreo en los sitios C y D (Tabla 27). El orden de concentración para Cd fue hepatopáncreas> exoesqueleto> músculo; para Pb exoesqueleto> hepatopáncreas> músculo; mientras que para Cu, Hg y Zn fue hepatopáncreas> músculo> exoesqueleto. Sin embargo, estas diferencias en la concentración solo resultaron significativas (p<0.05) en los siguientes casos: entre el exoesqueleto y el músculo para Pb y Zn; entre el hepatopáncreas y el exoesqueleto, y entre hepatopáncreas y el músculo. El análisis de correlación de Spearman para esta especie no mostró asociaciones significativas (p>0.05) de las concentraciones de los metales entre si ni entre tejidos.

Páez-Osuna y Tron-Mayen (1995) estudiaron la variación en el contenido de metales en los diferentes tejidos del camarón café en sitios de la costa de Baja California Sur y reportaron concentraciones de Cd, Cu y Zn significativamente mayores a las encontradas en este estudio en la mayoría de los tejidos, con la excepción de los niveles de Cd en músculo y Cu en hepatopáncreas. En un estudio con organismos de la especie de camarón café *Crangon crangon* recolectados en el Estuario Severn en Inglaterra, se encontraron altos niveles de Cd, Cu y Zn, que fueron asociados al grado de impacto con metales (Culshaw *et al.*, 2002). Los autores concluyeron que el organismo mostró ser regulador de Cu y Zn como parte de sus procesos metabólicos que lo incorporan para las diversas funciones, mientras que para Cd resultó ser acumulador debido a que no posee mecanismos eficientes de excreción.

Metal	Sitio	Músculo	Exoesqueleto	Hepatopáncreas
Cd	С	$0.065^{a} \pm 0.001$	$0.082^{a} \pm 0.001$	$0.84^{b} \pm 0.17$
	D	$0.075^{a} \pm 0.001$	$0.087^{a} \pm 0.001$	$1.04^{b} \pm 0.02$
Cu	С	$9.52^{a} \pm 0.71$	$7.53^{a} \pm 0.71$	$73.42^{b} \pm 0.10$
	D	$10.02^{a} \pm 0.01$	$7.05^{a} \pm 0.01$	72.72 ^b ± 1.21
Hg	С	$0.062^{ab} \pm 0.002$	$0.016^{a} \pm 0.003$	$0.059^{ab} \pm 0.001$
	D	$0.051^{ab} \pm 0.001$	$0.019^{a} \pm 0.002$	$0.073^{b} \pm 0.003$
Pb	С	$0.38^{a} \pm 0.01$	$0.97^{\circ} \pm 0.10$	$0.76^{bc} \pm 0.01$
	D	$0.36^{a} \pm 0.01$	$0.94^{\circ} \pm 0.10$	$0.63^{b} \pm 0.09$
Zn	С	$13.44^{b} \pm 0.51$	$8.09^{a} \pm 0.04$	$28.27^{c} \pm 0.20$
	D	$14.64^{b} \pm 0.36$	$8.60^{a} \pm 0.12$	$30.99^{\circ} \pm 0.10$

Tabla 27. Distribución de la concentración de los 5 metales (μg/g base seca ± DE) en los tejidos de camarón café recolectados durante el muestreo de marzoabril en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán¹.

¹ Diferente superíndice de los promedios por fila y columna en los sitios para cada metal, indica diferencia significativa (p<0.05).</p>

El patrón de acumulación de ²¹⁰Pb en diferentes tejidos de camarón *Palaemonetes varians* fue estudiado por Boisson *et al.* (2003). Encontraron el mismo patrón que el de este estudio (exoesqueleto>hepaopáncreas>músculo), por lo que la acumulación en el exoesqueleto posiblemente ocurra en mecanismos comunes a la asimilación de Ca, que involucra el transporte a través de lahemolinfa y si intercambio en las células epiteliales de las branquias y el hepatopáncreas (Ahearn *et al.*, 2004).

Se ha reportado que la acumulación de metales es altamente dependiente del estadio y del sexo, debido a que las hembras crecen más rápidamente y acumulan cantidades significativamente mayores que los machos (Páez-Osuna y Ruíz-Fernández, 1995; Páez-Osuna y Tron-Mayen, 1996; Drava *et al.*, 2004; Ruelas-Inzunza y Páez-Osuna, 2004). En el presente estudio los organismos de camarón no fueron separados por sexo ni por talla debido a los alcances. Es así como se pueden explicar las variaciones en el contenido de Cd, Cu, Hg, Pb y Zn; aunque las variaciones de los metales esenciales pueden estar asociadas a los ciclos

reproductivos, en el caso de los que no tienen función biológica conocida pueden explicarse al converger en rutas de mecanismos de desintoxicación similares (Rainbow, 1998; Ahearn *et al.*, 2004; Luoma y Rainbow, 2005). Considerando los criterios de calidad de la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (US EPA, 2008), el consumo humano del tejido comestible de camarón no representa riesgos para la salud.

8.6.4.2. Jaiba

La jaiba de la especie *Callinectes arcuatus* se distribuye en ambientes costeros desde California E.U.A. hasta Perú y su alimentación fundamental son los moluscos aunque también consume detritus, crustáceos, peces y plantas (Paul, 1981; Hendrickx *et al.*, 2002). Se obtuvieron organismos en los 4 sitios de muestreo y los resultados del contenido de Cd, Cu, Hg, Pb y Zn en músculo, branquias y hepatopáncreas se presentan en la Tabla 28.

La distribución de las concentraciones de metales en los tejidos de C. arcuatus fue muy variable, a diferencia de lo observado en las especies de camarón. Los niveles de Cd fueron similares entre los dos muestreos para cada mayores tejido, con los significativamente (p<0.05) detectados en el hepatopáncreas (0.46-0.52 μ g/g), seguido de las branquias (0.16-0.25 μ g/g) y de músculo (0.059-0.090 μ g/g). El orden de las concentraciones de Cu fue branquias $(96.0-248.7 \ \mu g/g)$ > hepatopáncreas $(68.9-101.0 \ \mu g/g)$ > músculo $(34.0-84.4 \ \mu g/g)$; se observaron variaciones similares entre las dos épocas en branquias y en músculo: las detectadas durante el muestreo de marzo-abril (195.7-248.7 y 61.1-84.4 μ g/g, respectivamente) fueron significativamente mayores (p<0.05) a las del muestreo de agosto-septiembre (96.0-102.9 y 34.0-34.2 μ g/g, respectivamente).

La distribución de las concentraciones de Hg fue músculo (0.10-0.33 μ g/g)> branquias (0.038-0.090 μ g/g)≈ hepatopáncreas (0.026-0.11 μ g/g). Se detectaron variaciones entre los muestreos, pero opuestas en músculo y hepatopáncreas: en el primer caso las significativamente mayores (p<0.05) se detectaron durante el muestreo de agosto-septiembre (0.22-0.33 contra 0.10-0.12 μ g/g) mientras que en el segundo fueron mayores (p<0.05) durante el muestreo de marzo-abril (0.075-

Tejido	Muestreo	Sitio	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn
Músculo	Marzo- Abril	A B C D	$0.090^{a} \pm 0.002$ $0.079^{a} \pm 0.001$ $0.059^{a} \pm 0.001$ $0.082^{a} \pm 0.001$	$65.3^{b} \pm 0.1$ $61.1^{b} \pm 1.4$ $84.4^{bc} \pm 0.71$ $75.2^{b} \pm 1.4$	$0.11^{f} \pm 0.01$ $0.10^{f} \pm 0.01$ $0.12^{f} \pm 0.01$ $0.10^{f} \pm 0.01$	$0.29^{b} \pm 0.02$ $0.25^{ab} \pm 0.01$ $0.14^{a} \pm 0.01$ $0.35^{b} \pm 0.01$	$53.4^{d} \pm 0.04$ $58.3^{d} \pm 1.02$ $56.3^{d} \pm 0.60$ $55.8^{d} \pm 0.03$
Promedio del mue	stren	D	0.002 ± 0.001	715 ± 97	0.10 ± 0.01	0.35 ± 0.01	55.0 ± 0.03
	Agosto-	А	$0.075^{a} + 0.001$	$34.0^{a} + 0.6$	$0.22^{g} + 0.01$	$1.2^{f} + 0.16$	$47.8^{d} + 0.56$
	Septiembre	B	$0.071^{a} + 0.003$	$342^{a} + 24$	$0.28^{g} + 0.01$	$1.0^{ef} + 0.02$	$47.3^{d} + 0.21$
	Coptionibio	č	$0.087^{a} + 0.001$	$34.1^{a} + 0.4$	$0.25^{\circ} \pm 0.01$	$1.0^{\circ} \pm 0.02^{\circ}$	$48.8^{d} + 0.50$
		D	$0.078^{a} + 0.003$	$34.2^{a} + 0.6$	$0.33^{9} \pm 0.01$	$1.0^{ef} + 0.01$	$48.1^{d} + 0.14$
Promedio del mue	streo	_	0.078 ± 0.007	34.1 ± 1.0	0.27 ± 0.05	1.1 ± 0.10	48.0 ± 0.68
Promedio global			0.077 ± 0.010	52.8 ± 20.4	0.19 ± 0.09	0.68 ± 0.44	52.0 ± 4.3
Branquias	Marzo-	А	$0.16^{b} \pm 0.01$	219 ^d ± 1.4	$0.052^{b} \pm 0.001$	$1.1^{f} \pm 0.06$	17.4 ^a ± 0.16
·	Abril	В	$0.18^{b} \pm 0.02$	$249^{d} \pm 4.3$	0.041 ^{ab} ± 0.001	0.71 ^{cd} ± 0.01	19.1 ^{ab} ± 0.21
		С	$0.25^{b} \pm 0.05$	196 ^d ± 1.4	$0.038^{ab} \pm 0.001$	0.73 ^{cd} ± 0.01	19.7 ^{ab} ± 0.04
		D	0.16 ^b ± 0.01	204 ^d ± 61.1	0.058 ^{bc} ± 0.015	0.89 ^{de} ± 0.07	17.7 ^a ± 0.75
Promedio del mue	streo		0.19 ± 0.04	217 ± 31.7	0.05 ± 0.01	0.86 ± 0.18	18.5 ± 1.1
	Agosto-	Α	0.19 ^b ± 0.01	101 ^c ± 1.48	$0.051^{\circ} \pm 0.001$	4.1 ^g ± 0.15	$12.6^{a} \pm 0.49$
	Septiembre	В	0.19 ^b ± 0.01	96.0 ^c ± 0.71	$0.058^{bc} \pm 0.003$	$4.0^{g} \pm 0.02$	12.4 ^a ± 0.01
		С	0.18 ^b ± 0.01	103 [°] ± 1.91	0.055 ^b ± 0.002	$4.0^{g} \pm 0.19$	$13.9^{a} \pm 0.07$
		D	$0.18^{b} \pm 0.01$	98.7 ^c ± 2.62	$0.090^{de} \pm 0.002$	$4.2^{g} \pm 0.02$	$13.5^{a} \pm 0.14$
Promedio del mue	streo		0.18 ± 0.01	100 ± 3.1	0.06 ± 0.02	4.1 ± 0.10	13.1 ± 0.69
Promedio global			0.19 ± 0.03	158 ± 64.2	0.06 ± 0.02	2.5 ± 1.7	15.8 ± 2.9
Hepatopáncreas	Marzo-	A	$0.46^{\circ} \pm 0.03$	$101^{\circ}_{h} \pm 0.10$	$0.11^{t} \pm 0.01$	0.33 ^⁰ ± 0.02	$27.3^{\text{DC}}_{\text{L}2} \pm 0.36$
	Abril	B	$0.49^{\circ} \pm 0.01$	$79.1^{bc} \pm 0.70$	$0.075^{cd} \pm 0.002$	$0.29^{\circ} \pm 0.01$	$32.1^{100} \pm 0.54$
		C	$0.52^{\circ} \pm 0.02$	$79.8^{\text{DC}} \pm 0.71$	$0.089^{de} \pm 0.002$	$0.30^{\circ} \pm 0.01$	$34.9^{\circ} \pm 0.01$
		D	$0.53^{\circ} \pm 0.01$	$75.8^{\circ} \pm 1.4$	$0.078^{cu} \pm 0.001$	$0.39^{\circ} \pm 0.01$	$31.9^{10} \pm 0.22$
Promedio del mue	streo		0.50 ± 0.03	83.9 ± 10.7	0.09 ± 0.01	0.33 ± 0.04	31.6 ± 2.9
	Agosto-	A	$0.49^{\circ} \pm 0.01$	68.9 [°] ± 2.19	$0.035^{\circ} \pm 0.001$	1.0° ± 0.01	$17.4^{\circ} \pm 0.07$
	Septiembre	В	0.50° ± 0.01	70.3 [°] ± 2.20	$0.026^{a}_{c} \pm 0.006$	$0.75^{cd} \pm 0.01$	$17.2^{a} \pm 0.01$
		С	0.50° ± 0.01	70.9 [°] ± 0.64	$0.038_{st}^{ab} \pm 0.001$	0.59 [°] ± 0.01	$17.2^{a} \pm 0.42$
		D	$0.49^{\circ} \pm 0.01$	$70.6^{\circ} \pm 0.04$	0.093 ^{er} ± 0.001	$0.79^{\circ} \pm 0.10$	$17.5^{a} \pm 0.42$
Promedio del mue	streo		0.50 ± 0.01	70.2 ± 1.4	0.05 ± 0.03	0.76 ± 0.16	17.3 ± 0.28
Promedio global			0.50 ± 0.02	77.1 ± 10.2	0.07 ± 0.03	0.55 ± 0.25	24.4± 7.6

Tabla 28. Distribución de la concentración de los 5 metales (μg/g base seca ± DE) en los tejidos de jaiba colectadas en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán¹.

¹ Diferente superíndice de los promedios por columna para cada metal, indica diferencia significativa (p<0.05).

0.11 contra 0.026-0.093 µg/g). Con respecto a Pb, el orden de concentración en branquias $(0.71-4.2 \mu g/g)$ músculo los tejidos fue (0.14-1.2 µα/q)≈ hepatopáncreas (0.29-1.0 µg/g). Asímismo, este metal tuvo la misma variación temporal en los tejidos analizados ya que las concentraciones fueron mayores (p<0.05) durante el muestreo de agosto-septiembre respecto al realizado en marzo-abril con los siguientes intervalos (µg/g), respectivamente: de 1.00- $1.19 \,\mu g/g$ y de 0.14-0.35 $\mu g/g$, para músculo; de 4.04-4.15 $\mu g/g$ y de 0.71- $1.12 \,\mu g/g$, para branquias; y de $0.59 \cdot 1.00 \,\mu g/g$ y de $0.29 \cdot 0.39 \,\mu g/g$, para hepatopáncreas. En cuanto a la distribución de Zn en los tejidos de jaiba, el orden de concentración en los tejidos fue músculo (47.3-58.3 μ g/g)> hepatopáncreas $(17.2-34.9 \mu g/g)$ branquias $(12.4-19.7 \mu g/g)$. Asímismo, no hubo variaciones entre los muestreos (p>0.05) en su contenido en el músculo (47.3-58.3 μ g/g) ni en las branquias (12.4-19.7 µg/g) pero si se detectaron en el hepatopáncreas ya que el intervalo fue mayor (p<0.05) durante el muestreo de marzo-abril (27.3-34.9 contra 17.2-17.5 μg/g).

No existen reportes sobre datos de metales en tejidos de *C. arcuatus* en sitios costeros donde se distribuye esta especie, por lo que los resultados encontrados en este estudio se compararán con los encontrados en otras especies en estudios realizados en diversas regiones del mundo.

En un estudio en dos estuarios de Conecticut E.U.A., Jop *et al.* (1997) reportaron concentraciones de varios metales en músculo y hepatopáncreas de la jaiba *Callinectes sapidus*. Las concentraciones de Cd en músculo resultaron ligeramente menores a las encontradas en este estudio en uno de los estuarios (promedio de 0.05 μ g/g) y en el otro fueron 5 veces mayores (promedio de 0.40 μ g/g); mientras que en el hepatopáncreas las concentraciones fueron apróximadamente dos veces mayores respecto a las de este estudio, en los dos estuarios (promedios de 1.18 y 0.93 μ g/g). Las concentraciones de Cu fueron menores respecto a las de este estudio en uno de los tejidos (promedio de 16.2 μ g/g en músculo y de 20.7 μ g/g en hepatopáncreas) y en el otro

hepatopáncreas (promedio de 16.2 μ g/g). En cuanto al Hg, las encontradas en este estudio fueron mayores a las reportadas en uno de los estuarios (promedio de 0.06 μ g/g en músculo y 0.04 μ g/g en hepatopáncreas) y en el otro el valor en músculo (0.11 μ g/g) fue comparable al de este estudio pero inferior en hepatopáncreas (0.02 μ g/g). Las concentraciones de Pb resultaron inferiores a las de este estudio, siendo más evidente en uno de los estuarios (promedio de 0.01 μ g/g para músculo y de 0.003 μ g/g para hepatopáncreas). En cambio, las conentraciones de Zn fueron menores para músculo en los dos estuarios (promedios de 32.7 y 31.2 μ g/g) pero fueron ligeramente mayores en el hepatopáncreas (promedios de 28.3 y 27.2 μ g/g).

En un estudio en organismos de la especie *C. sapidus* en sitios de la costa este del Mediterráneo en Turquía, Türkmen *et al.* (2006) encontraron los siguientes intervalos de concentración (μ g/g) en el músculo: de 0.09 a 5.65 (promedio 1.77) para Cd; de 1.26 a 14.36 (promedio 7.02) para Cu; de 0.43 a 6.92 (promedio 3.51) para Pb; y de 3.57 a 18.27 (promedio 9.07) para Zn. Los niveles de Cd y Pb resultaron mayores a los encontrados en el presente estudio en el mismo tejido, pero muy inferiores en los casos de Cu y Zn. Al-Mohanna y Subrahmanyam (2001) estudiaron la distribución de metales en organismos de la jaiba azul *Portunus pelagicus* colectada en diferentes sitios de la Bahía de Kuwait. Encontraron un comportamiento diferente de las concentraciones de Cu, Pb y Zn al observado en este estudio, ya que las mayores se detectaron en el músculo (110.2-142.8 μ g/g para Cu, de 1.72-2.08 μ g/g para Pb y de 188.7-221.7 μ g/g para Zn) y las menores en las branquias (23.8-27.4 μ g/g para Cu, de 0.61-1.01 μ g/g para Pb y de 90.4-102.1 μ g/g para Zn).

MacFarlane *et al.* (2000) estudiaron el potencial del cangrejo *Heloecius cordiformes* como bioindicador de la contaminación con metales en estuarios de las costas de Australia. Encontraron que los niveles de Pb (4-55 μ g/g) en el hepatopáncreas de los organismos fueron proporcionales a sus concentraciones biodisponibles en el sedimento, lo que no ocurrió con Cu (220-580 μ g/g) ni tampoco con Zn (90-230 μ g/g). Considerando esto, los autores concluyeron que

Cu y Zn fueron regulados por los organismos mientras que Pb fue acumulado, lo que le confiere un potencial como bioindicador de la exposición a este último metal. En el presente estudio, el análisis de correlación de Pearson sólo mostró asociaciones significativas (p<0.05) para Zn, entre las concentraciones biodisponibles en sedimento y las concentraciones en: músculo (r= 0.72), branquias (r= 0.73), y hepatopáncreas (r= 0.74). Sin embargo, las concentraciones de este metal en los 3 tejidos fueron significativamente menores a los reportados en hepatopáncreas de *H. cordiformes*, lo que sugiere que *C. arcuatus* es eficiente en la eliminación de metales. Un rasgo común entre las dos especies de cangrejos fue que las concentracioes de Cu fueron mayores en las branquias respecto a los demás tejidos.

Los factores fisicoquímicos del medio acuático controlan la biodisponibilidad de los metales, debido a que su especiación dependerá de los mismos (Tessier et al., 1979), lo que puede generar múltiples vías para ser ingeridos por los organismos (Rainbow, 1993). Los invertebrados poseen una variedad de vías celulares de desintoxicación para disminuír los niveles de metales en circulación (Rainbow, 1998; Ahearn et al., 2004): (a) regulación fisiológica por mecanismos que balancean la incorporación y la excreción; (b) secuestramiento intracelular en proteínas de bajo peso molecular como las metalotioneínas, seguido de su almacenamiento en los lisosomas; y (c) secuestramiento intracelular por gránulos de fósforo y/o sulfuro que luego son eliminados por exocitosis. El hepatopáncreas funciona como un depósito de metales como parte de los mecanismos de desintoxicación, por lo que cuando son movilizados a través del torrente sanguíneo, lo hacen en formas no disponibles pero la toxicidad se manifiesta cuando los mecanismos de desintoxicación son rebasados por concentraciones elevadas (Rainbow, 1998; Ahearn et al., 2004; Luoma y Rainbow, 2005). Los resultados encontrados en este estudio sobre la distribución de los metales en los tejidos, muestran que el hepatopáncreas actuó como depósito de metales en el caso de las dos especies de camarón, pero sólo ocurrió para Cd en el caso de C. arcuatus. Las mayores concentraciones de Cu y Pb en la jaiba se detectaron en las branquias, mientras que las de Hg y Zn fueron en el músculo. Esto sugiere que Cu y Pb están siendo acumulados en las branquias, aunque posiblemente a través de mecanismos diferentes ya que las correlaciones significativas (p<0.05) entre las concentraciones de los dos metales fueron negativas en todos los tejidos (branquias r= -0.94, hepatopáncreas r= -0.66, y músculo r= -0.95). Las correlaciones positivas (p<0.05) entre los niveles de Hg en hepatopáncreas con los niveles de Zn en branquias (r= 0.59), hepatopáncreas (r= 0.69) y músculo (r= 0.62) puede ser indicativo de que ambos son acumulados en tales tejidos. Ahora, similarmente a lo observado en los moluscos bivalvos y en las macroalgas, Cu y Zn posiblemente ocurran en vías similares de asimilación, desintoxicación, almacenamiento y eliminación debido a que se obtuvieron asociaciones positivas (p<0.05) entre los dos metales en los 3 tejidos: branquias (r= 0.89), hepatopáncreas (r= 0.51), y en músculo (r= 0.89).

8.6.5. Peces

Los peces generalmente ocupan los estratos superiores de las tramas tróficas ya que la mayoría son depredadores. Debido a esto, son susceptibles de acumular mayores cantidades de xenobióticos que por fuentes naturales y diferentes actividades antropogénicas han llegado a los sistemas marinos. Sin embargo, contaminantes como los metales no solo son incorporados por los peces a través de los alimentos, sino también a través del agua, de las partículas suspendidas y de los sedimentos. La bioconcentración, la bioacumulación y biomagnificación son procesos que son controlados por múltiples factores abióticos y bióticos (Mackay y Fraser, 2000; Gray, 2002); pero la distribución de los contaminantes en los tejidos de organismos silvestres ayuda a elucidar la exposición a la que han sido sometidos los organismos en su propio habitat y en condiciones ambientales (Rainbow y Phillips, 1993). Los tejidos principalmente seleccionados para estudios de acumulación de metales en peces son las branquias y el hígado, ya que los niveles en las branquias reflejan gran parte de la exposición a través del agua mientras que los niveles en el hígado representan el metal incorporado a través de la ingestión alimenticia y que pueden ser almacenados. Los niveles en el estómago junto con su contenido, reflejan el metal que potencialmente puede ser

incorporado a través del alimento; mientras que los niveles en el músculo representan el metal almacenado y que puede ser potencialmente tóxico para los consumidores humanos (Luoma, 1983).

En este trabajo se obtuvieron organismos de especies de peces con hábitos alimenticios diferentes, tratando de elucidar las posibles fuentes y la posterior transferencia de los metales. Asímismo, se analizaron músculo, branquias, estómago incluido su contenido e hígado, para elucubrar sobre la acumulación y distribución de estos contaminantes en las diversas especies.

8.6.5.1. Lisa

La lisa macho *Mugil cephalus* está ampliamente distribuida en los sistemas costeros del Golfo de California, y su distribución va desde las costas de California en E.U.A. hasta las costas de Chile (Amezcua-Linares, 1996; Fish-Base, 2007). Es un pez con hábitos detritívoros, consumiendo la materia orgánica de la capa superficial sedimentaria, pero también macroalgas y otros organismos del bentos (Blanco *et al.*, 2003; Fish-Base, 2007). Las concentraciones de los metales analizados encontradas en los tejidos de lisa se presentan en la Tabla 29.

En general, el patrón de distribución de metales en los tejidos de *M. cephalus* fue Cu>> Zn> Pb> Cd> Hg. La distribución de Cd tuvo un orden de concentración de hígado> estómago≈ músculo> branquias, y se encontró que todos los tejidos mostraron variación temporal significativa (p<0.05), con las mayores concentraciones encontradas en el muestreo de agosto-septiembre. Los intervalos de concentración de Cd durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre fueron (µg/g), respectivamente: hígado de 0.27-0.50 y de 0.91-1.32; estómago de 0.041-0.075 y de 0.077-0.092; músculo de 0.047-0.067 y de 0.083-0.090; y branquias de 0.022-0.040 y de 0.099-0.111. Los niveles de Cu mostraron variaciones entre los muetsreos en branquias, estómago e higado durante los dos muestreos, aunque con un comportamiento diferente al observado en Cd; el orden de concentración fue hígado>> estómago> branquias> músculo. En las branquias, las mayores concentraciones (p<0.05) fueron durante el muestreo de marzo-abril (3.97-7.52 µg/g) respecto al intervalo encontrado en el muestreo de agosto-septiembre (2.30-2.74

Metal	Muestreo	Sitio	Músculo	Branquias	Estómago	Hígado
Cd	Marzo-	Α	$0.047^{b} \pm 0.001$	$0.029^{a} \pm 0.001$	$0.052^{b} \pm 0.002$	$0.50^{e} \pm 0.03$
	Abril	В	$0.067^{bc} \pm 0.017$	$0.022^{a} \pm 0.003$	$0.041^{b} \pm 0.006$	$0.45^{e} \pm 0.09$
		С	$0.052^{b} \pm 0.001$	$0.027^{a} \pm 0.002$	$0.057^{b} \pm 0.001$	$0.27^{e} \pm 0.02$
		D	$0.054^{b} \pm 0.002$	$0.040^{ab} \pm 0.003$	$0.075^{c} \pm 0.001$	$0.50^{e} \pm 0.01$
Prome	dio del muestre	e o	0.055 ± 0.010	0.030 ± 0.007	0.056 ± 0.010	0.43 ± 0.11
	Agosto-	А	$0.083^{\circ} \pm 0.001$	$0.099^{d} \pm 0.013$	0.077 ^c ± 0.001	$1.32^{g} \pm 0.12$
	Septiembre	В	$0.089^{\circ} \pm 0.002$	$0.105^{d} \pm 0.005$	$0.092^{cd} \pm 0.001$	$1.03^{f} \pm 0.03$
		С	$0.089^{\circ} \pm 0.002$	$0.111^{d} \pm 0.002$	$0.090^{cd} \pm 0.001$	$0.97^{f} \pm 0.09$
		D	$0.090^{\circ} \pm 0.001$	$0.105^{d} \pm 0.005$	$0.090^{cd} \pm 0.001$	$0.91^{f} \pm 0.04$
Prome	dio del muestre	e o	0.088 ± 0.003	0.11 ± 0.007	0.087 ± 0.007	1.1 ± 0.18
Prome	dio global		0.071 ± 0.018	0.067 ± 0.040	0.072 ± 0.019	0.74 ± 0.35
Cu	Marzo-	А	$1.01^{a} \pm 0.01$	$6.47^{ef} \pm 0.70$	$5.00^{de} \pm 0.01$	1491.8 ¹ ± 19.8
	Abril	В	$1.00^{a} \pm 0.01$	$3.97^{cd} \pm 0.01$	$6.00^{de} \pm 0.01$	$1008.0^{k} \pm 10.0$
		С	$1.01^{a} \pm 0.01$	$4.98^{de} \pm 0.01$	$4.02^{bc} \pm 0.01$	909.5 ^j ± 28.3
		D	$1.00^{a} \pm 0.02$	$7.52^{f} \pm 0.68$	$6.02^{de} \pm 0.01$	705.7 ⁱ ± 32.7
Prome	dio del muestre	e o	1.0 ± 0.01	5.7 ± 1.5	5.3 ± 0.88	1029 ± 309
	Agosto-	А	$1.05^{a} \pm 0.21$	$2.74^{bc} \pm 0.21$	18.31 ^g ± 0.42	$229.2^{h} \pm 6.7$
	Septiembre	В	$1.30^{a} \pm 0.28$	$2.35^{b} \pm 0.21$	17.66 ^g ± 0.28	$222.4^{h} \pm 9.9$
		С	$1.20^{a} \pm 0.01$	$2.56^{bc} \pm 0.04$	18.49 ^g ± 0.57	$246.8^{h} \pm 2.8$
		D	$1.30^{a} \pm 0.14$	$2.30^{b} \pm 0.28$	18.35 ^g ± 0.07	$242.3^{h} \pm 5.9$
Prome	dio del muestre	e o	1.2 ± 0.18	2.5 ± 0.25	18.2 ± 0.45	235 ± 11.7
Prome	dio global		1.1 ± 0.16	4.1 ± 2.0	11.7 ± 6.7	632 ± 461
Hg	Marzo-	А	$0.026^{a} \pm 0.002$	$0.24^{e} \pm 0.01$	$0.19^{de} \pm 0.01$	$0.17^{d} \pm 0.01$
	Abril	В	$0.042^{b} \pm 0.001$	$0.24^{e} \pm 0.01$	$0.24^{e} \pm 0.01$	$0.21^{de} \pm 0.01$
		С	$0.029^{a} \pm 0.002$	$0.24^{e} \pm 0.02$	$0.24^{e} \pm 0.01$	$0.28^{ef} \pm 0.01$
		D	$0.027^{a} \pm 0.005$	$0.26^{ef} \pm 0.01$	$0.16^{d} \pm 0.01$	$0.23^{e} \pm 0.02$
Prome	dio del muestre	e o	0.031 ± 0.007	0.25 ± 0.042	0.21 ± 0.036	0.22 ± 0.044
	Agosto-	А	$0.037^{b} \pm 0.001$	$0.19^{d} \pm 0.01$	$0.033^{ab} \pm 0.002$	$0.33^{fg} \pm 0.01$
	Septiembre	В	$0.039^{b} \pm 0.002$	$0.31^{f} \pm 0.02$	$0.032^{ab} \pm 0.005$	$0.38^{g} \pm 0.01$
		С	$0.040^{b} \pm 0.005$	$0.24^{e} \pm 0.03$	$0.054^{\circ} \pm 0.003$	$0.36^{g} \pm 0.01$
		D	$0.038^{b} \pm 0.001$	$0.20^{de} \pm 0.01$	$0.057^{c} \pm 0.002$	$0.62^{h} \pm 0.01$
Prome	dio del muestre	e o	0.039 ± 0.002	0.24 ± 0.005	0.044 ± 0.013	0.42 ± 0.12
Promedio global			0.035 ± 0.007	0.24 ± 0.045	0.13 ± 0.090	0.32 ± 0.14

Tabla 29. Distribución de la concentración de Cd, Cu, Hg, Pb y Zn (μ g/g base seca \pm DE) en los tejidos de lisa colectadas en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán¹.

 Diferente superíndice de los promedios por fila y columna en los sitios para cada metal, indica diferencia significativa (p<0.05).

Tabla 29. Continuación¹.

Metal	Muestreo	Sitio	Músculo	Branquias	Estómago	Hígado
Pb	Marzo-	А	$2.34^{f} \pm 0.01$	1.96 ^{ef} ± 0.11	1.07 ^c ± 0.16	$0.79^{bc} \pm 0.01$
	Abril	В	$2.25^{f} \pm 0.02$	$0.80^{b} \pm 0.16$	$0.72^{b} \pm 0.05$	$0.53^{a} \pm 0.02$
		С	$2.06^{f} \pm 0.01$	$0.84^{b} \pm 0.08$	$0.94^{bc} \pm 0.20$	$0.79^{bc}\pm0.02$
		D	$2.19^{f} \pm 0.02$	$1.32^{d} \pm 0.14$	$0.98^{bc} \pm 0.19$	$0.40^{a} \pm 0.08$
Prome	edio del muesti	reo	2.2 ± 0.11	1.2 ± 0.51	0.93 ± 0.18	0.63 ± 0.19
	Agosto-	А	$1.58^{de} \pm 0.07$	$1.42^{de} \pm 0.36$	1.47 ^{de} ± 0.06	1.09 ^c ± 0.08
	Septiembre	В	1.15 ^c ± 0.21	$1.31^{cd} \pm 0.03$	$1.48^{de} \pm 0.01$	$0.85^{bc} \pm 0.01$
		С	$1.00^{bc} \pm 0.13$	1.16 ^c ± 0.02	1.51 ^{de} ± 0.01	$0.92^{bc}\pm0.01$
		D	1.69 ^{de} ± 0.01	$1.38^{de} \pm 0.01$	1.86 ^e ± 0.19	1.01 ^c ± 0.01
Promedio del muestreo			1.4 ± 0.32	1.3 ± 0.17	1.6 ± 0.19	1.0 ± 0.10
Prome	edio global		1.8 ± 0.50	1.3 ± 0.37	1.3 ± 0.38	0.80 ± 0.23
Zn	Marzo-	А	$5.00^{b} \pm 0.06$	25.9 ^e ± 1.1	$38.3^{f} \pm 0.11$	$89.5^{i} \pm 0.6$
	Abril	В	$5.57^{b} \pm 0.42$	$16.0^{d} \pm 0.4$	$34.2^{f} \pm 0.52$	$81.8^{h}\pm0.9$
		С	$4.55^{b} \pm 0.06$	$24.6^{e} \pm 0.7$	$38.1^{f} \pm 0.10$	$68.0^{g} \pm 0.2$
		D	$5.23^{b} \pm 0.01$	$25.5^{e} \pm 0.4$	$33.7^{f} \pm 0.83$	65.9 ^g ± 4.1
Prome	edio del muesti	reo	5.1 ± 0.43	23.0 ± 4.4	36.1 ± 2.3	76.3 ± 10.6
	Agosto-	А	$2.60^{a} \pm 0.01$	$9.43^{\circ} \pm 0.07$	$13.2^{d} \pm 0.21$	$65.9^{g} \pm 0.3$
	Septiembre	В	$2.05^{a} \pm 0.07$	$9.34^{\circ} \pm 0.07$	$13.4^{d} \pm 0.01$	$66.5^{g} \pm 0.9$
		С	$2.10^{a} \pm 0.14$	9.55 ^c ± 0.21	$13.3^{d} \pm 0.28$	$65.8^{g} \pm 0.6$
		D	1.89 ^a ± 0.14	$9.42^{c} \pm 0.14$	13.5 ^d ± 0.21	$65.0^{g} \pm 0.4$
Prome	edio del muesti	reo	2.2 ± 0.29	9.4 ± 0.12	13.4 ± 0.21	65.8 ± 0.73
Prome	edio global		3.6 ± 1.6	16.2 ± 7.6	24.7 ± 11.8	71.1 ± 9.0

^{1.} Diferente superíndice de los promedios por fila y columna en los sitios para cada metal, indica diferencia significativa (p<0.05).</p>

 μ g/g). En el estómago, las mayores niveles (p<0.05) fueron durante el muestreo de agosto-septiembre fue de 4.02-6.02 μ g/g. Los intervalos de concentración de Cu en el hígado fueron muy superiores a los encontrados en los otros tejidos, con diferencias significativas (p<0.05) entre los dos muestreos (marzo-abril 705.7-1491.8

 μ g/g y agosto-septiembre 222.4-246.8 μ g/g). En contraste, en el músculo los intervalos fueron similares en los dos muestreos (1.00-1.01 μ g/g para el de marzo-abril, y 1.05-1.30 μ g/g para el de agosto-septiembre).

La distribución de Hg en los tejidos fue hígado> branquias> estómago> músculo. Sólo las branquias no tuvieron una variación temporal (p>0.05) en su contenido, ya que los intervalos de concentración fueron similares (0.24-0.26 μ g/g para el muestreo de marzo-abril y 0.19-0.31 μ g/g para el muestreo de agosto-septiembre). En el músculo, las concentraciones obtenidas durante el muestreo de marzo-abril en los sitios A, C y D (0.026-0.029 μ g/g) fueron significativamente menores (p<0.05) a las obtenidas en los 4 sitios durante el muestreo de agosto-septiembre (0.037-0.040 μ g/g). En cambio, en el estómago las concentraciones que se obtuvieron en el primer muestreo (0.16-0.24 μ g/g) fueron muy superiores (p<0.05), entre 2.8 y 7.5 veces, a las obtenidas en el segundo muestreo (0.032-0.057 μ g/g). Finalmente, los niveles de Hg en hígado que se detectaron en el muestreo de marzo-abril (0.17-0.28 μ g/g) resultaron ser menores (p<0.05) a los observados en el muestreo de marzo-abril (0.17-0.28 μ g/g) resultaron ser menores (p<0.05) a los observados en el muestreo de marzo-abril (0.17-0.28 μ g/g) resultaron ser menores (p<0.05) a los observados en el muestreo de agosto-septiembre (0.33-0.62 μ g/g).

Con respecto a la distribución de Pb en los tejidos de lisa, el orden fue músculo> branquias≈ estómago> hígado. Las concentraciones mostraron claras variaciones (p<0.05) en el músculo entre el primer (2.06-2.34 µg/g) y el segundo (1.00-1.69 µg/g) muestreo, así como también en el estómago aunque las concentraciones en el primer muestreo (0.72-1.07 µg/g) fueron menores (p<0.05) a las del segundo (1.46-1.86 µg/g). En las branquias, las concentraciones promedio resultantes en el muestreo de marzo-abril fueron menores (p<0.05) en los sitios B (0.80 µg/g) y C (0.84 µg/g) respecto a las de los sitios A (1.96 µg/g) y D (1.32 µg/g), mientras que en el mustreo de agosto-septiembre se observaron ligeras variaciones entre los 4 sitios (1.16 a 1.42 µg/g). Las concentraciones de Pb en hígado durante el primer muestreo en los sitios B (0.53 µg/g) y D (0.40 µg/g) fueron menores (p<0.05) a las de los sitios A y C (promedio en ambos de 0.79 µg/g), mientras que no se detectaron variaciones significativas (p>0.05) entre los sitios durante el segundo muestreo. La baja acumulación de Pb en el hígado posiblemente se deba a que

este tiene mecanismos comunes a la asimilación de Ca, y su mayor depositación ocurra en el esqueleto del organismo (Boisson *et al.*, 2003; Ahearn *et al.*, 2004).

En cuanto al comportamiento del Zn en los tejidos de *M. cephalus*, el orden de concentración en los tejidos fue hígado> estómago> branquias> músculo. Sólo el hígado no mostró variaciones en todos los sitios durantre los dos muestreos, pues las concentraciones en los sitios A (89.5 μ g/g) y B (81.8 μ g/g) del primer muestreo fueron mayores (p>0.05) al resto de los sitios en los dos muestreos. Las concentraciones de Zn en los otros 3 tejidos obtenidos en el muestreo de marzo-abril fueron significativamente (p<0.05) mayores a los detectados en el muestreo de agosto-septiembre, con los siguientes intervalos (μ g/g), respectivamente: de 33.7 a 38.3 y de 13.2 a 13.5 μ g/g para estómago; de 16.0 a 25.9 y de 9.34 a 9.55 μ g/g para branquias; y de 4.55 a 5.57 y de 1.89 a 2.60 μ g/g para músculo.

Debido a su amplia distribución y a sus hábitos alimenticios, diferentes especies de lisa han sido utilizados como biomonitores de la contaminación con metales pesados en diversos estudios alrededor del mundo. Chen (2002) muestreó organismos de varias especies de peces en la laguna Chi-Ku de Taiwán, incluída *M. cephalus*, y estudio la distribución de 11 metales en hígado y músculo. Encontró los siguientes promedios (\pm DE, μ g/g) en hígado y músculo, respectivamente: 26.3 \pm 23.7 y 0.036 \pm 0.04 para Cu; 0.044 \pm 0.010 y <0.025 para Hg; y 46.8 \pm 16.1 y 2.31 \pm 0.013 para Zn. Este comportamiento es similar al observado en este estudio, aunque las concentraciones de los metales reportadas fueron menores a las de este trabajo, lo que fue más notorio en los casos de Hg y Cu.

En cambio, los niveles promedio de metales encontrados en el músculo de *M. cephalus* en sitios de la Bahía Iskenderu (Mar Mediterráneo) en Turquía (Yilmaz, 2003), resultaron similares para Cu ($1.45 \pm 0.65 \mu g/g$) pero mayores para Pb ($7.45 \pm 3.44 \mu g/g$) y para Zn ($19.55 \pm 10.78 \mu g/g$), a los encontrados en el presente estudio. El autor asoció estos altos niveles de Pb y Zn al área industrial que rodea a la bahía. Un estudio posterior en la misma bahía en el músculo de ejemplares de *M. cephalus* hecho por Türkmen *et al.* (2006), demostró que los promedios de Cu fueron similares ($1.54 \mu g/g$) pero los de Pb ($1.68 \mu g/g$) y de Zn ($8.03 \mu g/g$) fueron inferiores, a los del primer reporte, asociados a un decremento en las descargas antropogénicas. Sin embargo, reportan un intervalo de Cd (de 0.01 a 1.84 μ g/g, promedio de 0.33) significativamente mayor al encontrado en el mismo tejido de los organismos del presente estudio, lo que puede estar asociado a alguna fuente puntual. En un estudio realizado en varias especies de peces obtenidas en un mercado de la ciudad de Karataş en Turquía, Canli y Atli (2003) reportaron los siguientes promedios (μ g/g ± DE) en músculo, branquias e hígado de la misma especie de lisa: 0.66 ± 0.08, 2.08 ± 0.44 y 1.64 ± 0.91 para Cd; 4.41 ± 1.67, 13.48 ± 7.34 y 202.80 ± 265.8 para Cu; 5.32 ± 2.33, 8.95 ± 3.07 y 12.59 ± 5.80 para Pb; y 37.39 ± 6.88, 71.21 ± 14.24 y 110.03 ± 34.58 para Zn. El comportamiento de estas concentraciones es similar al encontrado en este estudio, pues las menores concentraciones se detectaron en el músculo y las mayores en el hígado, así como que el Cu mostró las mayores concentraciones de los metales estudiados.

En un estudio en dos bahías de Río de Janeiro Brasil, con peces como biomonitores de la contaminación con metales, De Souza-Lima et al. (2002) encontraron las siguientes concentraciones promedio ($\mu q/q$) de éstos en organismos de la especie Migil lisa, en hígado y músculo, respectivamente: 0.45 y 0.10 para Cd: 380 y 10 para Cu; 13.0 y 1.0 para Pb; y 145 y 80 para Zn. Los niveles de Cd y Cu en músculo, Pb en hígado y Zn en músculo son mayores a los correspondientes encontrados en el presente estudio, mientras que el resto es comparable a los encontrados en este trabajo. Marcovecchio (2004) también estudió la distribución de Cd, Hg y Zn en músculo e hígado de *M. lisa*, en un estuario del Rio de la Plata de Argentina. Reportó los siguientes promedios ($\mu q/q \pm DE$) para músculo e hígado, respectivamente: $0.34 \pm 0.05 \text{ y} 9.15 \pm 1.25 \text{ para Cd}; 0.40 \pm 0.06 \text{ y} 0.53 \pm 0.11 \text{ para}$ Hg; y 48.8 \pm 3.99 y 52.0 \pm 4.14 para Zn. Se observa que los promedios de Cd en los dos tejidos, y los de Hg y Zn en músculo fueron significativamente mayores a lo encontrados en el presente estudio; mientras que las concentraciones de Hg en hígado resultaron ligeramente mayores, pero las de Zn en hígado fueron ligeramente inferiores.

El análisis de correlación de Pearson de los metales entre tejidos de lisa mostró varias asociaciones significativas (p<0.05) en las concentraciones de metales, como se observa en la Tabla 30. Los metales esenciales muestran

Metal	Tejido	Músculo	Branquias	Estómago	Hígado
Cd	Músculo	1.00			
	Branquias	0.89*	1.00		
	Estómago	0.75*	0.89*	1.00	
	Hígado	0.78*	0.90*	0.70*	1.00
Cu	Músculo	1.00			
	Branquias	-0.59*	1.00		
	Estómago	0.64*	-0.84*	1.00	
	Hígado	-0.58*	0.74*	-0.89*	1.00
Hg	Músculo	1.00			
U U	Branquias	-0.22	1.00		
	Estómago	-0.46	0.06	1.00	
	Hígado	0.47	-0.23	-0.67*	1.00
Pb	Músculo	1.00			
	Branquias	0.06	1.00		
	Estómago	-0.70*	0.32	1.00	
	Hígado	-0.58*	0.22	0.74*	1.00
Zn	Músculo	1.00			
	Branquias	0.85*	1.00		
	Estómago	0.95*	0.94*	1.00	
	Hígado	0.63*	0.48	0.63*	1.00

Tabla 30. Correlaciones de Pearson entre los tejidos de lisa en los metales analizados.

* Correlación significativa (p<0.05).

correlaciones en sus concentraciones en prácticamente todos los tejidos, lo que puede ser indicativo de que poseen mecanismos bioquímicos comunes en *M. cephalus*. Las asociaciones en las concentraciones de Cd en los tejidos muestra que el metal está siendo incorporado por todas las vías al organismo, mientras que la mayor incorporación para Hg y Pb es a través de la digestión del alimento en el estómago.

También se obtuvieron varias correlaciones significaivas entre los metales en los tejidos de lisa, como se observa en la Tabla 31. Las correlaciones de Cu y Zn en las branquias e hígado sugieren que ambos son metabolizados y regulados en vías comunes. Aunque en el estómago se encuentran todos los metales, parece ser que no ocurren en vías comunes, pues las correlaciones fueron en su mayoría negativas, posiblemente debido a las componentes a los que están ligados. Dado que en el músculo se presenta el metal netamente acumulado, reflejado en las correlaciones resultantes, ocurre dos grupos de metales en compartimientos comunes: el primero conformado por Cd, Cu y Hg, y el segundo por Pb y Zn.

Los niveles de metales encontrados en los tejidos de las especies de lisa muestran una gran variación. Esto puede ser indicativo de que los organismos han sido expuestos a diferentes grados de contaminación con metales y que estas variaciones son espaciales y temporales. Estas variaciones en los tejidos también pueden reflejar diferentes vias de incorporación y de eliminación. Sin embargo, la acumulacón de metales en los órganos depende de factores intrínsecos y extrínsecos al organismo (Luoma, 1983; Mackay y Fraser, 2000).

Considerando los hábitos alimenticios de la lisa se calcularon los factores de bioconcentración (FBC) para músculo, estómago e hígado como la relación de la concentración del metal en el tejido y su correspondiente en la fracción biodisponible del sedimento asociado al sitio de muestreo. Los FBC de Cd en músculo y estómago se comportaron similarmente en los dos muestreos, con valores ligeramente mayores durante el muestreo de agosto-septiembre (Figura 32 y Anexo VIII, Tabla VIII-1). Los valores del FBC de Cd en hígado (0.44 a 2.15) fueron significativamente mayores respecto a los detectados en músculo (0.07 a 0.19) y en estómago (0.08 a 0.20), en apróximadamente 10 veces, por lo que es el órgano más adecuado para medir la exposición de este pez a este metal. En cambio, los valores de FBC de Cu tuvieron un comportamiento diferente en los tejidos: los menores se observaron en músculo (0.05 a 0.08), se incrementaron entre 4.2 y 13.8 veces en estómago (0.25 a 1.10) y el aumento en hígado (12.0 a 91.8) fue significativo, de entre 12.5 y 291 veces (Figura 32 y anexo VIII, Tabla VIII-1). Incluso los valores de FBC variaron temporalmente en el hígado, ya que los detectados en el muestreo de marzo-abril

Tejido	Metal	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn
Músculo	Cd	1.00				
	Cu	0.66*	1.00			
	Hg	0.78*	0.40	1.00		
	Pb	-0.82*	-0.56*	-0.57*	1.00	
	Zn	-0.89*	-0.70*	-0.53*	0.88*	1.00
Branquias	Cd	1.00				
	Cu	-0.79*	1.00			
	Hg	-0.10	0.18	1.00		
	Pb	0.17	0.20	-0.16	1.00	
	Zn	-0.88*	0.94*	0.13	0.11	1.00
Estómago	Cd	1.00				
	Cu	0.84*	1.00			
	Hg	-0.89*	-0.96*	1.00		
	Pb	0.83*	0.87*	-0.86*	1.00	
	Zn	-0.84*	-0.97*	0.96*	-0.85*	1.00
Hígado	Cd	1.00				
	Cu	-0.79*	1.00			
	Hg	0.54*	-0.75*	1.00		
	Pb	0.70*	-0.51*	0.61*	1.00	
	Zn	-0.48	0.87*	-0.63*	-0.28	1.00

Tabla 31. Correlaciones de Pearson entre los metales analizados en los tejidos de lisa.

* Correlación significativa (p<0.05).

fueron entre 1.6 y 7.7 veces mayores a los detectados en el muestreo de agostoseptiembre; contrario a lo que se observó en el estómago, donde los valores fueron mayores en el segundo muestreo (entre 2 y 4.4 veces) respecto a los del primer muestreo.

En el caso de Hg, los valores del FBC en los tejidos fueron (Figura 33 y Anexo VIII, Tabla VIII-1): menores en músculo (intervalo de 0.21 a 0.36) con ligeras variaciones entre los muestreos, seguido de estómago (0.22 a 2.28) con



Figura 32. Factores de bioconcentración de Cd y Cu en los tejidos de lisa durante los dos períodos estudiados, en el sistema lagunar Estero de Urías.



Figura 33. Factores de bioacumulación de Hg y Pb en los tejidos de lisa durante los dos períodos, en el sistema lagunar Estero de Urías.

marcadas diferencias entre los dos muestreos (mayores entre 2 y 10.4 veces durante el primer muestreo); y de hígado (1.39 a 5.67), donde las variaciones entre muestreos fueron mínimas, aunque marcadamente en el sitio D durante el segundo muestreo. Los valores del FBC en Pb tuvo un comportamiento diferente a observados en los otros metales en los tejidos de lisa (Figura 33 y Anexo VIII, Tabla VIII-1): los menores se detectaron en hígado (0.06 a 0.12) con ligeras variaciones entre los dos muestreos; seguido de estómago, donde los valores fluctuaron entre 0.09 y 0.18, también con ligeras variaciones entre ambos muestreos; y de músculo, con un intervalo de 0.12 a 0.36, que tendieron a ser menores durante el muestreo de agosto-septiembre. En cuanto a Zn, los valores de FBC mostraron el siguiente patrón de distribución (Figura 34 y Anexo VIII, Tabla VIII-1): los menores se detectaron en músculo (0.07 a 0.18), siendo inferiores durante el segundo muestreo; seguido de estómago, con un intervalo de 0.47 a 1.29, con los valores mayores en el muestreo de marzo-abril; y de hígado (1.93 a 3.06), con ligeras variaciones entre los dos muestreos.

Chen (2002) determinó los FBC en hígado y músculo en peces de varias especies y de diferentes hábitos, colectados en la laguna Chi-Ku de Taiwán. Encontró un comportamiento similar al encontrado en este estudio para el FBC en los dos tejidos, pues los valores más altos los detectó en el hígado. Al comparar sus resultados por metales en los dos tejidos, los valores fueron superiores a los de este estudio para Cd (0.71 a 54.5 en hígado y de 0.09 a 0.35 en músculo) y Hg (3.0 a 31.5 en hígado y de 2.4 a 25.5 en músculo); inferiores para Cu en hígado (0.49 a 9.17), Pb en músculo (promedio de 0.01) y Zn en músculo (0.17 a 0.37); y similares para Cu en músculo (0.04-0.15), Pb en hígado (0.16-0.28) y Zn en hígado (1.01-2.59). Fernández et al. (2007) también reportó los valores de FBC mayores en hígado de Cu (promedio de 0.36) y Zn (promedio 3.05) de la lisa Liza saliens colectada en una laguna costera de Portugal, respecto a lo determinados en los otros tejidos, aunque los valores resultaron menores a los encontrados en este estudio. De estos resultados, y de acuerdo a su fisiología (Mackay y Fraser, 2000), el hígado es el tejido que mejor información proporciona sobre la exposición e incorporación de metales en peces en sistemas marinos.



Figura 34. Factores de bioacumulación de Zn en los tejidos de lisa durante los dos períodos de estudio, en el sistema lagunar Estero de Urías.

Los niveles de metales en las branquias de los peces reflejan la mayor exposición e incorporación através del agua. Así, se calcularon los factores de bioconcentración (FBC) en este tejido como la relación de la concentración del metal en el mismo y su correspondiente en las dos fases del agua asociadas en el sitio de muestreo, mismos que se presentan en la Figura 35 y en la Tabla VIII-2 (Anexo VIII). Los FBC de Cd tuvieron una variación temporal, pues el intervalo detectado en el muestreo de marzo-abril (12.55-17.34) fue entre 3.1 y 3.4 veces menor al detectado en el muestreo de agosto-septiembre (39.07-59.38). Para el caso de Cu, los valores del FBC fueron ligeramente diferentes entre los dos muestreos (intervalo de 399.3-739.8 para el primero y de 274.1-544.4 para el segundo), resultando ligeramente menores en los sitios B y D durante el segundo muestreo, y con las mayores desviaciones estándar en los sitios B y C del muestreo de agosto-septiembre. Los FBC de Hg fueron similares entre los muestreos (intervalo de 72.77 a 85.15 para el


Figura 35. Factores de bioconcentración de los 5 metales en las branquias de lisa durante los dos períodos de estudio, en el sistema lagunar Estero de Urías.

muestreo de marzo-abril y de 56.55 a 90.45 para el muestreo de agosto-septiembre), con altas variaciones en el sitio D del primero y en el sitio B del segundo. En el caso de Pb, los promedios del FBC fueron marcadamente menores en el primer muestreo en los sitios B (81.48) y C (78.87) con sus respectivos del segundo muestreo (203.4 y 162.6); en los dos sitios restantes, la variación no fue grande entre los dos muestreos (de 179.3 a 181.1 para el sitio A y de 98.36 a 84.68 para el sitio D). Los valores significativamente mayores del FBC se presentaron para Zn, donde hubo una marcada variación temporal pues las concentraciones mayores se determinaron en el muestreo de marzo-abril (intervalo de 6320.2 a 10326.2; mientras que el

intervalo para el muestreo de agosto-septiembre fue de 1851.7 a 5512.7), con las mayores diferencias en los sitios C y D.

Los datos de los FBC en *M. cephalus* indican que los tejidos que mejor demuestran la exposición a metales son las branquias y el hígado. Las branquias es el primer órgano expuesto al material disuelto y suspendido en la columna de agua, por lo que captura las formas más biodisponibles de los metales presentes. En cambio, el hígado es el órgano básico en el metabolismo de los metales ya que ahi ocurre su acumulación, metabolismo y excresión (Mackay y Fraser, 2000; Chen, 2002).

8.6.5.2. Mojarra

La mojarra *Gerres cinereus* está ampliamente distribuida en los sistemas costeros del Golfo de California, y su distribución llega hasta las costas de Perú, incluidas las Islas Galápagos (Amezcua-Linares, 1996; Fish-Base, 2007). Esta especie se alimenta de invertebrados bénticos tales como gusanos, almejas y crustáceos, llegando a consumir inclusive insectos (Austin y Austin, 1971; Fish-Base, 2007). En la Tabla 32 se presentan las concentraciones de los metales analizados encontradas en los tejidos de este pez.

El patrón general de las concentraciones de los 5 metales analizados en los tejidos de mojarra *G. cinereus* fueron Zn>> Cu> Pb> Cd> Hg. La distribución de Cd en los tejidos de este pez fue hígado> estómago> músculo> branquias, con las diferencias mas notorias durante el muestreo de agosto-septiembre. De hecho, todos los tejidos presentaron variaciones entre las épocas, con las concentraciones significativamente (p<0.05) mayores durante el muestreo de agosto-septiembre. Los intervalos de concentración de Cd durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre fueron (μ g/g), respectivamente: hígado de 0.059-0.126 y de 0.33-0.35; estómago de 0.027-0.068 y de 0.10-0.14; branquias de 0.020-0.029 y de 0.058-0.072; y músculo de 0.046-0.051 y de 0.071-0.077. En cambio, las concentraciones de Cu se distribuyeron de manera diferente en los tejidos de la mojarra: hígado \approx estómago> branquias> músculo. No se observaron variaciones entre los muestreos en las concentraciones este metal en tres de los cuatro tejidos, aunque las

Metal	Muestreo	Sitio	Músculo	Branquias	Estómago	Hígado
Cd	Marzo-	А	$0.049^{a} \pm 0.002$	$0.020^{a} \pm 0.002$	$0.050^{ab} \pm 0.002$	$0.126^{d} \pm 0.001$
	Abril	В	$0.050^{a} \pm 0.001$	$0.029^{ab} \pm 0.006$	$0.046^{ab} \pm 0.003$	0.104 ^c ± 0.001
		С	$0.046^{a} \pm 0.002$	$0.025^{ab} \pm 0.001$	$0.068^{bc} \pm 0.007$	$0.059^{a} \pm 0.001$
		D	$0.051^{a} \pm 0.001$	$0.024^{ab} \pm 0.004$	$0.027^{a} \pm 0.001$	$0.088^{b} \pm 0.001$
Prome	dio del muestr	eo	0.049 ± 0.002	0.024 ± 0.004	0.048 ± 0.016	0.095 ± 0.026
	Agosto-	А	$0.073^{b} \pm 0.001$	$0.068^{de} \pm 0.005$	$0.12^{e} \pm 0.01$	$0.35^{f} \pm 0.01$
	Septiembre	В	$0.071^{b} \pm 0.001$	$0.058^{d} \pm 0.003$	$0.10^{e} \pm 0.01$	$0.34^{f} \pm 0.01$
		С	$0.077^{b} \pm 0.001$	$0.061^{de} \pm 0.004$	$0.13^{e} \pm 0.02$	$0.34^{f} \pm 0.01$
		D	$0.073^{b} \pm 0.003$	$0.072^{e} \pm 0.005$	$0.14^{e} \pm 0.01$	$0.33^{f} \pm 0.01$
Prome	dio del muestr	eo	0.074 ± 0.003	0.065 ± 0.007	0.13 ± 0.019	0.34 ± 0.01
Prome	dio global		0.061 ± 0.013	0.045 ± 0.021	0.087 ± 0.044	0.22 ± 0.13
Cu	Marzo-	А	$1.5^{gh} \pm 0.01$	$4.0^{j} \pm 0.01$	$7.8^{i} \pm 0.01$	$6.8^{k} \pm 0.23$
	Abril	В	$1.0^{g} \pm 0.01$	$4.0^{j} \pm 0.02$	$5.8^{g} \pm 0.35$	$6.0^{ij} \pm 0.01$
		С	$0.99^{g} \pm 0.01$	$3.5^{i} \pm 0.01$	$5.3^{g} \pm 0.35$	$5.0^{i} \pm 0.01$
		D	$1.0^{g} \pm 0.01$	$4.0^{j} \pm 0.01$	$7.0^{hi} \pm 0.01$	$8.2^{I} \pm 0.35$
Promedio del muestreo		1.1 ± 0.23	3.9 ± 0.24	6.4 ± 1.1	6.5 ± 1.3	
	Agosto-	А	$2.2^{h} \pm 0.01$	$3.6^{ij} \pm 0.14$	$6.4^{g} \pm 0.50$	$5.6^{i} \pm 0.07$
	Septiembre	В	$2.0^{h} \pm 0.42$	$3.5^{i} \pm 0.28$	$6.0^{g} \pm 0.14$	$5.4^{i} \pm 0.07$
		С	$2.1^{h} \pm 0.21$	$3.3^{i} \pm 0.01$	$6.0^{g} \pm 0.07$	$5.6^{i} \pm 0.08$
		D	$2.1^{h} \pm 0.56$	$3.3^{i} \pm 0.07$	$6.0^{g} \pm 0.04$	$5.7^{ij} \pm 0.78$
Prome	dio del muestr	eo	2.1 ± 0.29	3.4 ± 0.17	6.1 ± 0.26	5.6 ± 0.32
Prome	dio global		1.6 ± 0.56	3.6 ± 0.31	6.3 ± 0.79	6.0 ± 1.0
Hg	Marzo-	А	$0.098^{c} \pm 0.002$	$0.061^{de} \pm 0.002$	$0.076^{c} \pm 0.004$	$0.080^{b} \pm 0.005$
	Abril	В	$0.10^{\circ} \pm 0.001$	$0.034^{bc} \pm 0.010$	$0.075^{c} \pm 0.001$	$0.060^{a} \pm 0.004$
		С	$0.080^{b} \pm 0.014$	$0.058^{d} \pm 0.002$	$0.11^{e} \pm 0.002$	$0.19^{\rm e} \pm 0.003$
		D	$0.052^{a} \pm 0.003$	$0.074^{e} \pm 0.001$	$0.092^{d} \pm 0.005$	$0.10^{\circ} \pm 0.001$
Prome	dio del muestr	eo	0.083 ± 0.022	0.057 ± 0.016	0.088 ± 0.014	0.11 ± 0.05
	Agosto-	А	$0.34^{f} \pm 0.01$	$0.031^{ab} \pm 0.002$	$0.084^{cd} \pm 0.005$	$0.12^{d} \pm 0.007$
	Septiembre	В	$0.16^{d} \pm 0.01$	$0.046^{cd} \pm 0.001$	$0.060^{b} \pm 0.004$	$0.13^{d} \pm 0.018$
		С	$0.28^{ef} \pm 0.01$	$0.029^{ab} \pm 0.002$	$0.071^{bc} \pm 0.002$	$0.12^{d} \pm 0.008$
		D	$0.21^{de}\pm0.01$	$0.050^{d} \pm 0.001$	$0.076^{c} \pm 0.003$	$0.12^{d} \pm 0.006$
Prome	dio del muestr	eo	0.25 ± 0.072	0.039 ± 0.010	0.073 ± 0.010	0.12 ± 0.01
Prome	dio global		0.16 ± 0.10	0.048 ± 0.016	0.080 ± 0.014	0.12 ± 0.04

Tabla 32. Distribución de la concentración de Cd, Cu, Hg, Pb y Zn (μ g/g base seca \pm DE) en los tejidos de mojarra colectadas en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán¹.

 Diferente superíndice de los promedios por fila y columna en los sitios para cada metal, indica diferencia significativa (p<0.05).

Tabla 32. Continuación¹.

Metal	Muestreo	Sitio	Músculo	Branquias	Estómago	Hígado
Pb	Marzo-	А	$2.00^{h} \pm 0.12$	0.27 ^g ± 0.01	$0.59^{f} \pm 0.02$	$0.24^{f} \pm 0.01$
	Abril	В	$2.13^{h} \pm 0.12$	$0.32^{g} \pm 0.01$	$0.65^{f} \pm 0.02$	0.17 ^e ± 0.01
		С	1.63 ^{gh} ± 0.07	$0.30^{g} \pm 0.01$	$0.58^{f} \pm 0.05$	$0.10^{c} \pm 0.02$
		D	1.59 ^{gh} ± 0.01	$0.32^{g} \pm 0.01$	$0.70^{f} \pm 0.06$	0.19 ^e ± 0.01
Prome	edio del muestr	eo	1.8 ± 0.26	0.30 ± 0.02	0.63 ± 0.06	0.18 ± 0.06
	Agosto-	А	$1.44^{gh} \pm 0.01$	$1.32^{h} \pm 0.29$	2.27 ^g ± 0.06	$0.94^{h}\pm0.04$
	Septiembre	В	1.27 ^{gh} ± 0.01	$1.40^{h} \pm 0.07$	$1.84^{g} \pm 0.07$	$0.85^{gh}\pm0.01$
		С	$1.34^{gh} \pm 0.04$	$1.45^{h} \pm 0.03$	$2.28^{g} \pm 0.05$	$0.80^{gh} \pm 0.01$
		D	1.28 ^{gh} ± 0.01	$1.63^{h} \pm 0.06$	$1.83^{g} \pm 0.01$	$0.75^{g} \pm 0.01$
Promedio del muestreo		eo	1.3 ± 0.07	1.5 ± 0.33	1.9 ± 0.21	0.83 ± 0.08
Prome	edio global		1.6 ± 0.32	0.92 ± 0.68	1.3 ± 0.70	0.50 ± 0.35
Zn	Marzo-	А	6.52 ⁱ ± 0.15	26.1 ^m ± 0.02	22.9 ^j ± 0.10	$24.5^{1} \pm 0.04$
	Abril	В	$7.58^{j} \pm 0.07$	$25.4^{\text{m}} \pm 0.86$	22.3 ^j ± 0.12	$17.4^{m} \pm 0.36$
		С	$9.69^{k} \pm 0.04$	$21.5^{\text{Im}} \pm 0.20$	$21.9^{j} \pm 0.08$	$14.1^{m} \pm 0.05$
		D	$7.88^{j} \pm 0.14$	$25.5^{m} \pm 0.06$	$25.8^{j} \pm 0.35$	$25.8^{I} \pm 0.30$
Prome	edio del muestr	eo	7.9 ± 1.2	24.6 ± 2.0	23.2 ± 1.7	20.4 ± 5.2
	Agosto-	А	$2.81^{h} \pm 0.14$	$13.8^{k} \pm 0.10$	$25.7^{j} \pm 0.64$	$22.4^{I} \pm 0.35$
	Septiembre	В	$2.53^{h} \pm 0.07$	$14.1^{k} \pm 0.35$	$25.7^{j} \pm 0.21$	22.1 ¹ ± 0.14
		С	$2.05^{h} \pm 0.21$	$17.6^{kl} \pm 0.43$	$25.5^{j} \pm 0.43$	29.3 ¹ ± 0.21
		D	$2.59^{h} \pm 0.28$	$17.2^{kl} \pm 0.56$	$25.1^{j} \pm 0.50$	$29.8^{I} \pm 0.28^{I}$
Prome	edio del muestr	eo	2.5 ± 0.33	15.7 ± 1.9	25.5 ± 0.42	25.9 ± 3.9
Prome	edio global		5.2 ± 2.9	20.2 ± 5.0	24.4 ± 1.7	23.1 ± 5.3

 Diferente superíndice de los promedios por fila y columna en los sitios para cada metal, indica diferencia significativa (p<0.05).

significativamente mayores (p<0.05) se detectaron durante el primero en todos los siguientes casos: en hígado, la menor fue en el sitio C y la mayor en el sitio D; en estómago, la mayor en el sitio A; y en branquias, las mayores detectadas en los sitios A, B y D. Los intervalos de concentración de Cu durante los muestreos de

marzo-abril y agosto-septiembre fueron (μ g/g), respectivamente: hígado de 5.00-8.24 y de 5.41-5.68; estómago de 5.25-7.78 y de 5.97-6.36; y branquias de 3.48-4.01 y de 3.32-3.57. Solo músculo mostró variaciones en las concentraciones de Cu en los dos muestreos, con las mayores (p<0.05) durante el muestreo de agosto-septiembre (1.99 a 2.21 μ g/g), valores que representaron dos veces a las detectadas en el primer muestreo en los sitios B, C y D (0.99-1.50 μ g/g).

En cuanto a las concentraciones de Hg, la distribución de su concentración fue diferente a los dos casos anteriores, ya que su comportamiento fue músculo> hígado> estómago> branquias. La única variación temporal en las concentraciones de Hg se observaron en el músculo, pues las detectadas en el muestreo de agostoseptiembre (0.052 a 0.104 µg/g, la menor en el sitio D y las mayores en los sitios A y B) fueron significativamente mayores (p<0.05) a las del muestreo de marzo-abril $(0.16 \text{ a } 0.34 \text{ } \mu\text{g/g}, \text{ la menor en el sitio B y la mayor en el sitio A})$. En el hígado, la menor concentración de Hg (p<0.05) se detectó en el sitio B (0.060 μ g/g) y la mayor en el sitio C (0.194 µg/g), ambas en el muestreo de marzo-abril. En el estómago, la menor concentración de este metal se detectó en el sitio B (0.060 μ g/g) del segundo muestreo y la mayor en el sitio C (0.107 μ g/g) del primer muestreo. Mientras que en las branquias la menor concentración se detectó en el sitio C (0.029 µg/g) durante el muestreo de agosto-septiembre y la mayor en el sitio D (0.078 µg/g) durante el muestreo de marzo-abril. Los intervalos de concentración de Hg durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre fueron ($\mu g/g$), respectivamente: hígado de 0.060-0.194 y de 0.117-0.129; estómago de 0.075-0.107 y de 0.060-0.092; y branquias de 0.034-0.074 y de 0.029-0.050.

Respecto al comportamiento de las concentraciones de Pb en los tejidos de mojarra, la distribución fue músculo> estómago> branquias> hígado, lo cual es atípico pues el hígado habia tenido la primera o segunda mayor concentración en los casos anteriores. Esto posiblemente se deba a que la mojarra tiene un mejor mecanismo de desintoxicación y/o a que el Pb que llega a este órgano está siendo enviado a depositación en el esqueleto, a través de mecanismos comunes al metabolismo de Ca, tal como fue sugerido en crustáceos (Boisson *et al.*, 2003;

Ahearn *et al.*, 2004). Contrastando con el comportamiento de Cd, Cu y Hg, el músculo fue el único tejido que no mostró variaciones de Pb en los dos muestreos, con las mayores concentraciones detectadas en los sitios A (2.00 μ g/g) y B (2.13 μ g/g) durante el muestreo de marzo-abril; mientras que en el resto de los sitios mostraron niveles similares en los dos muestreos (1.27-1.44 μ g/g en el muestreo de agosto-septiembre). Los otros 3 tejidos mostraron las mismas variaciones de Pb entre los dos muestreos, ya que las concentraciones durante el muestreo de marzo-abril fueron significativamente menores (p<0.05) a las que se detectaron en el muestreo de agosto-septiembre. Los intervalos de concentración de este metal durante los muestreos de marzo-abril y agosto-septiembre fueron (μ g/g), respectivamente: hígado de 0.10-0.24 y de 0.75-0.94; estómago de 0.58-0.70 y de 1.83-2.28; y branquias de 0.27-0.32 y de 1.32-1.63.

Finalmente, el Zn también tuvo una distribución en los tejidos de *G. cinereus* diferente al resto de metales: estómago> hígado≈ branquias> músculo. El hígado no mostró variaciones entre los muestreos (p>0.05) de este metal en los sitios (14.1-25.8 µg/g en el primer muestreo y de 22.1-29.8 µg/g en el segundo muestreo), aunque las menores concentraciones (p<0.05) fueron en los sitios B (17.4 µg/g) y C (14.1 µg/g) durante el primer muestreo. Así mismo, el estómago tampoco mostró variaciones en los dos muestreos, pues los niveles fueron muy similares en todos los sitios (21.9-25.8 µg/g en el muestreo de marzo-abril y de 25.1-25.7 µg/g en el muestreo de agosto-septiembre). En cambio, las branquias mostraron variaciones en las concentraciones de Pb entre los muestreos, ya que las detectadas en el primer muestreo (21.5-26.1 µg/g) fueron significativamente mayores (p<0.05) a las del segundo muestreo (13.8-17.6 µg/g). Similarmente, el músculo tuvo variaciones en el muestreo de marzo-abril (6.52-9.69 µg/g; contra un intervalo de 2.05-2.81 µg/g en el muestreo de agosto-septiembre).

La mojarra también ha sido usada como organismo biomonitor de la contaminación con metales pesados en sistemas costeros, debido a su amplia distribución y a su importancia comercial. Por ejemplo, Rodríguez-Sierra y Jiménez (2002) estudiaron los niveles de metales en el músculo de la mojarra *Diapterus*

plumieri capturadas en diversos sitios de una laguna costera de Puerto Rico. Las concentraciones de Cd (0.004-0.025 μ g/g) y de Pb (0.008-0.47 μ g/g) que encontraron fueron menores a las encontradas en este estudio, mientras que las de Cu (1.62-4.94 μ g/g) y Hg (0.042-0.21 μ g/g) fueron similares a las de este estudio en la mayoria de los sitios. En cambio, las concentraciones de Zn (22.0-36.3 μ g/g) fueron muy superiores a las encontradas en el presente estudio. En un estudio en dos estuarios del norte de Colombia, se encontró un promedio de concentración de Hg de 0.32 μ g/g en el músculo de la mojarra *Petenia kraussi* (Olivero-Verbel *et al.*, 2004), valor que es similar a los encontrados en los 4 sitios de este estudio durante el segundo muestreo.

En un estudio con la mojarra de agua dulce *Tilapia nilotica* en un lago de Bangladesh, Begum et al. (2005) encontraron los siguientes intervalos de concentración ($\mu g/g$) en músculo: de 4.80 a 6.12 para Cu; de 1.97 a 2.70 para Pb; y de 52.8 a 64.3 para Zn. Los niveles de Cu y Zn son significativamente mayores a los encontrados en este estudio, mientras que los de Pb son similares. En un estudio en un estuario de la región de Coatzacoalcos en el Golfo de México, Ruelas-Inzunza et al. (2007) estudiaron la distribución de Pb en tejidos de diversas especies de peces, incluidas la tilapia Oreochromis sp y la mojarra G. cinereus. Encontraron que los promedios del metal en la tilapia fueron: músculo (1.0-4.9 µg/g)> branquias (0.5-1.6 $\mu g/g$)> hígado (<LD-1.2 $\mu g/g$), similarmente a lo observado en el presente estudio. A diferencia de esto, la mojarra mostró una distribución de branquias (intervalo 1.4-3.5 $\mu g/g$)> músculo (0.2-4.1 $\mu g/g$)> hígado (<LD-0.9 $\mu g/g$). Estos niveles de Pb fueron asociados a la gran cantidad de industrias petroquímicas (65) en la zona, actividades que no están presentes en el Puerto de Mazatlán y a pesar de ello, algunas concentraciones de Pb detectadas en el muestreo de agosto-septimebre son mayores a las detectadas en Coatzacoalcos. Esta variación en los niveles de Pb en el Estero de Urías posiblemente está asociada a la depositación en los sedimentos que hubo por el uso de las gasolinas con plomo que se usaron en el país hasta los años 90 (Soto-Jiménez et al., 2006), y que con la resuspensión que ocurre en la época de lluvias, los hacen biodisponibles para la biota. Esto es soportado por el hecho de que los mayores niveles biodisponibles de Pb (fracción reactiva y fracción

de piritas) se detectaron en la época de lluvias (ver Tabla III-4 del Anexo III y las Figuras 11 y 21).

Berungi et al. (2007) utilizaron a la tilapia del Nilo Oreochromis niloticus como biomonitor activo de la contaminación de metales pesadon en un lago de Uganda. Encontraron que la distribución de Cu y Zn varió con el tiempo del estudio y que después de 6 semanas la distribución de la acumulación de estos metales fue branquias> hígado> músculo. Los niveles de los metales en hígado y músculo disminuyeron en el tiempo y en branquias aumentaron, lo que indicó que el pez es capaz de regular la incorporación de éstos en hígado y músculo pero no en las branquias, regulación que es proporcional a los niveles de exposición, lo que le permite sobrevivir en sitios altamente contaminados. En el presente estudio no se hicieron monitoreos controlados sobre la exposición e incorporación de metales en periodos de tiempo en la mojarra, pero si se considera que la tilapia y la mojarra tienen hábitos alimenticios similares (Amezcua-Linares, 1996; Fish-Base, 2007), se pueden afirmar que los organismos en el Estero de Urías están haciendo una regulación parcial de los metales esenciales, pues no están siendo expuestos a niveles extremadamente altos de Cu y Zn. Su incorporación principal es a través de la alimentación, muy posiblemente movilizados desde la fracción biodisponible desde los sedimentos. Sin embargo, no se debe perder de perspectiva que los organismos acuáticos acumulan y regulan a los metales pesados en función de múltiples factores biotícos y abióticos, aún en sitios y condiciones similares (Luoma, 1983; Mackay y Fraser, 2000).

El análisis de correlación de Pearson mostró varias asociaciones significativas (p<0.05) entre los diferentes tejidos de mojarra en los 5 metales analizados (Tabla 33). Similarmente a lo observado en los tejidos de lisa, los metales esenciales muestran correlaciones en sus concentraciones en prácticamente todos los tejidos, lo que puede ser indicativo de que también están siendo regulados en vías comunes por *G. cinereus*. Las asociaciones en las concentraciones de Cd y Pb entre todos los tejidos posiblemente indica que estos metales están siendo incorporados por todas las vías al organismo y depositado en todos ellos, y que sus fuentes son comunes. En cambio, la incorporación de Hg también es principalmente por branquias y

Metal	Tejido	Músculo	Branquias	Estómago	Hígado
Cd	Músculo	1.00			
	Branquias	0.95*	1.00		
	Estómago	0.91*	0.93*	1.00	
	Hígado	0.98*	0.95*	0.89*	1.00
Cu	Músculo	1.00			
	Branquias	-0.55*	1.00		
	Estómago	-0.01	0.52*	1.00	
	Hígado	-0.34	0.70*	0.70*	1.00
Hg	Músculo	1.00			
U	Branquias	-0.76*	1.00		
	Estómago	-0.33	0.45	1.00	
	Hígado	0.06	0.14	0.52*	1.00
Pb	Músculo	1.00			
	Branquias	-0.79*	1.00		
	Estómago	-0.82*	0.90*	1.00	
	Hígado	-0.76*	0.89*	0.97*	1.00
Zn	Músculo	1.00			
	Branquias	0.80*	1.00		
	Estómago	-0.72*	-0.59*	1.00	
	Hígado	-0.67*	-0.22	0.70*	1.00

Tabla 33. Correlaciones de Pearson entre los tejidos de mojarra en los metales analizados.

* Correlación significativa (p<0.05).

estómago pero su depositación ocurre en el músculo e hígado, como lo indican las mayores concentraciones detectadas en tales tejidos (ver Tabla 32).

También se obtuvieron varias correlaciones significativas entre los metales en los tejidos de mojarra, como se observa en la Tabla 34. Las correlaciones de Cu y Zn en el músculo, branquias e hígado sugieren que ambos son metabolizados y regulados en vías comunes, como parte de los requerimientos al ser esenciales. Los

Tejido	Metal	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn
Músculo	Cd	1.00				
	Cu	0.89*	1.00			
	Hg	0.86*	0.82*	1.00		
	Pb	-0.78*	-0.65*	-0.55*	1.00	
	Zn	-0.97*	-0.91*	-0.83*	0.69*	1.00
Branquias	Cd	1.00				
	Cu	-0.73*	1.00			
	Hg	-0.62*	0.40	1.00		
	Pb	0.95*	-0.74*	-0.48	1.00	
	Zn	-0.89*	0.77*	0.56*	-0.83*	1.00
Estómago	Cd	1.00				
	Cu	-0.35	1.00			
	Hg	-0.37	-0.18	1.00		
	Pb	0.84*	-0.23	-0.62*	1.00	
	Zn	0.47	0.18	-0.39	0.73*	1.00
Hígado	Cd	1.00				
	Cu	-0.43	1.00			
	Hg	0.04	-0.51*	1.00		
	Pb	0.97*	-0.41	0.08	1.00	
	Zn	0.57*	0.30	-0.30	0.52*	1.00

Tabla 34. Correlaciones de Pearson entre los metales analizados en los tejidos de mojarra.

* Correlación significativa (p<0.05).

otros metales muestran asociaciones en prácticamente todos los tejidos y muy posiblemente estén siendo metabolizados en mecanismos comúnes entre si. La mayoría de las correlaciones de Cd y Pb fueron negativas, lo que puede ser explicado a que no se metabolizan en rutas similares con el resto de los metales. Similarmente a lo obervado en lisa, en el músculo de mojarra ocurren dos grupos de metales en compartimientos comunes, uno conformado por Cd, Cu y Hg, y el otro por Pb y Zn.

Al igual que en el caso de la lisa, los factores de bioconcentración (FBC) en la mojarra para músculo, estómago e hígado se calcularon como la relación entre la concentración del metal en el tejido y su correspondiente en la fracción biodisponible del sedimento asociado al sitio de muestreo. Los FBC tuvieron órdenes de distribución diferentes para los metales analizados: para Cd y Cu fue de hígado> estómago> músculo, para Hg fue músculo> estómago≈ hígado, para Pb estómago> hígado> músculo y para Zn hígado≈ estómago>músculo. Los valores de FBC de Cd en músculo se comportaron similarmente en los dos muestreos, con valores ligeramente mayores durante el muestreo de agosto-septiembre, mientras que en el estómago e hígado los valores marcadamente mayores se presentaron en el segundo muestreo (Figura 36 y Anexo IX, Tabla IX-1). En cambio, los FBC de Cu y Hg en músculo fueron ligeramente mayores en el segundo muestreo pero similares en el estómago e hígado entre los dos muestreos (Figuras 36 y 37, y Tabla IX-1 del anexo IX). Como se observa en la Figura 37 (ver también la Tabla IX-1 del Anexo IX), los FBC de Pb en músculo fueron mayores durante el muestreo de marzo-abril, contrario a lo observado para estómago e hígado. Este comportamiento es opuesto al determinado en los valores de FBC de Zn (Figura 39).

Chen (2002) calculó los FBC en hígado y músculo de varias especies de peces con diferentes hábitos alimenticios muestreados en la laguna Chi-Ku, Taiwán. Entre las especies estudiadas están *Acanthopagrus berda* y *Platycephalus indicus*, peces que tienen hábitos alimenticios similares a la mojarra ya que se alimentan de pequeños animales bénticos. Los valores promedio de FBC que encontró para Cd, Cu y Zn en músculo para las dos especies (0.09, 0.09 y 0.16, respectivamente) fueron similares a los encontrados en el presente estudio, inferiores en el caso de Pb (< LD) y muy superiores en el caso de Hg (25.5 y 6.9, respectivamente). En cambio, los valores de FBC que reportó en hígado de los dos peces para Cd, Hg y Zn fueron significativamente mayores a las encontradas en este estudio en la mojarra, con los siguientes promedios en *A. berda* y *P. indicus*, respectivamente: 54.5 y 1.8 para Cd; 31.5 y 9.7 para Hg; y de 2.6 y 1.04 para Zn. En el caso de Pb, los valores en hígado de las dos especies fueron inferiores a los encontrados en la mojarra en este estudio.



durante los dos períodos estudiados, en el sistema lagunar Estero de Urías.



Figura 37. Factores de bioacumulación de Hg y Pb en los tejidos de mojarra durante los dos períodos de estudio, en el sistema lagunar Estero de Urías.



Figura 38. Factores de bioacumulación de Zn en los tejidos de mojarra durante los dos períodos, en el sistema lagunar Estero de Urías.

Los factores de bioconcentración (FBC) se calcularon en las branquias como la relación de la concentración del metal en el mismo y su correspondiente en las dos fases del agua asociadas en el sitio de muestreo, los cuales se presentan en la Figura 39 y en la Tabla IX-2 del Anexo IX. Los valores del FBC tuvieron órdenes de magnitud muy variables entre los metales, con el siguiente orden: Zn>> Cu> Pb> Hg> Cd. Los FBC tuvieron marcadas variaciones para Zn entre los dos muestreos, pues los valores detectados en el muestreo de marzo-abril (8683.2-10389.8) fueron significativamente mayores a los del muestreo de agosto-septiembre (3388.3-5981.6). El comportamiento del FBC para Pb fue opuesto, con un intervalo de 23.57-32.11 en el muestreo de marzo-abril y de 100.3-217.9 en el de agosto-septiembre. Similarmente a esto, los valores de Cd fueron menores durante el primer muestreo (10.42-16.16) respecto a los determinados en el segundo (25.55-34.00), aunque las diferencias no fueron tan marcadas. Para el caso de Cu, los valores fueron similares en los dos muestreos (246.8-534.1 para el primero y de 405.6-704.0 para el



Figura 39. Factores de bioaconcentración de los 5 metales en las branquias de mojarra durante los dos períodos de estudio, en el sistema lagunar Estero de Urías.

segundo), con una tendencia a ser mayores durente el muestreo de agostoseptiembre. Los FBC para Hg también fueron similares entre los dos muestreos (10.69-23.22 para el primero y de 8.30-16.35 para el segundo), pero la tendencia a ser mayores fue para el muestreo de marzo-abril.

Los valores de los FBC en *G. cinereus* encontrados en este estudio indican que el tejido que mejor demuestra la exposición a metales son las branquias. Las branquias están expuestas al material disuelto y suspendido en la columna de agua, capturando las formas más biodisponibles de los metales presentes. El hígado es un buen indicador de la exposición de Cd, Cu y Zn, mientras que el músculo lo es para Hg y Pb. El hígado es el órgano básico en el metabolismo de los metales ya que en éste ocurre su acumulación, metabolismo y excresión, mostrando una regulación de los esenciales cuando éstos no son netamente acumulados (Mackay y Fraser, 2000; Chen, 2002). En el músculo se presentan los niveles acumulados como excedentes y ocurren en varias formas (por ejemplo en gránulos y/o en los lisosomas). Esto pudiera ser significativo en el caso de Hg, ya que sus concentraciones totales representan al menos 60% de metilmercurio, una de las formas orgánicas más tóxicas de este metal (Mackay y Fraser, 2000; Fitzgerald y Lamborg, 2005).

8.6.5.3. Pargo

El pargo *Lutjanus argentiventris* está ampliamente distribuido en los sistemas costeros del Golfo de California, y su distribución va desde las costas del sur de California en E.U.A. hasta las costas de Perú, incluidas las Islas Cocos y Galápagos (Amezcua-Linares, 1996; Fish-Base, 2007). Este pez es carnívoro, alimentándose de peces, camarones, cangrejos y molúscos (Austin y Austin, 1971; Santamaría-Miranda, 2005; Fish-Base, 2007). En la Tabla 35 se presentan las concentraciones de los metales analizados encontradas en los tejidos de este pez.

El patrón general de las concentraciones de los 5 metales analizados fue Zn> Cu> Pb> Hg> Cd. La distribución de Cd en los tejidos de pargo fue hígado> músculo> branquias> estómago, pero las diferencias entre ellos no fue muy marcada. Las concentraciones de Cd en hígado mostraron variación temporal en 3 de los 4 sitios, con las mayores detectadas en el muestreo de marzo-abril en los sitios B (0.144 µg/g), C (0.113 µg/g) y D (0.084 µg/g), pero el sitio A (0.043 µg/g) tuvo valores similares a los detectados durante el muestreo de agosto-septiembre (0.043-0.059 µg/g). En el músculo y branquias, la variación si ocurrió en los 4 sitios, ya que las concentraciones en el primer muestreo (intervalo de 0.042-0.61 µg/g para el músculo y de 0.024-0.044 µg/g para branguias) fueron menores a las del segundo (0.079-0.082 µg/g para músculo y de 0.082-0.095 µg/g para branquias). En el estómago no se observó una variación temporal aunque si hubo una tendencia a observar las mayores concentraciones durante el segundo muestreo (0.046-0.057 μg/g contra un intervalo de 0.024-0.44 μg/g del primer muestreo. El Cu se distribuyó de manera diferente en los tejidos: estómago> hígado> branquias> músculo, sin tener variaciones entre los muestreos en estómago, pues la menor (p<0.05) en el

Metal	Muestreo	Sitio	Músculo	Branquias	Estómago	Hígado
Cd	Marzo-	А	$0.055^{ab} \pm 0.008$	$0.027^{a} \pm 0.004$	$0.024^{a} \pm 0.004$	$0.043^{a} \pm 0.001$
	Abril	В	$0.060^{b} \pm 0.005$	0.029 ^a ± 0.009	$0.037^{ab} \pm 0.001$	$0.14^{d} \pm 0.002$
		С	$0.061^{b} \pm 0.001$	0.021 ^a ± 0.001	$0.044^{bc} \pm 0.004$	$0.11^{d} \pm 0.001$
		D	$0.042^{a} \pm 0.004$	$0.028^{a} \pm 0.001$	$0.025^{a} \pm 0.010$	$0.084^{\circ} \pm 0.004$
Prome	dio del muest	reo	0.055 ± 0.009	0.026 ± 0.005	0.032 ± 0.010	0.096 ± 0.040
	Agosto-	А	$0.079^{c} \pm 0.001$	$0.095^{c} \pm 0.007$	$0.052^{bc} \pm 0.003$	$0.059^{b} \pm 0.001$
	Septiembre	В	$0.080^{\circ} \pm 0.001$	$0.082^{c} \pm 0.009$	$0.046^{bc} \pm 0.001$	$0.051^{ab} \pm 0.001$
		С	$0.082^{c} \pm 0.001$	$0.088^{c} \pm 0.005$	$0.052^{bc} \pm 0.005$	$0.051^{ab} \pm 0.001$
		D	$0.080^{\circ} \pm 0.001$	$0.086^{\circ} \pm 0.001$	0.057 ^c ± 0.001	$0.043^{a} \pm 0.001$
Prome	dio del muest	reo	0.080 ± 0.001	0.088 ± 0.007	0.052 ± 0.005	0.051 ± 0.006
Prome	dio global		0.067 ± 0.015	0.057 ± 0.032	0.042 ± 0.013	0.074 ± 0.036
Cu	Marzo-	А	$1.0^{h} \pm 0.01$	$5.0^{k} \pm 0.01$	$11.0^{g} \pm 0.01$	$5.0^{i} \pm 0.01$
	Abril	В	$1.0^{h} \pm 0.01$	$4.0^{j} \pm 0.01$	$15.5^{hi} \pm 0.71$	$14.1^{j} \pm 0.10$
		С	$1.0^{h} \pm 0.01$	$5.0^{k} \pm 0.01$	20.9 ^{ij} ± 0.01	11.5 ^j ± 0.70
		D	$1.0^{h} \pm 0.01$	$5.0^{k} \pm 0.01$	$32.6^{k} \pm 0.71$	$5.5^{i} \pm 0.71$
Prome	dio del muest	reo	1.0 ± 0.01	4.7 ± 0.04	20.0 ± 8.7	9.0 ± 4.2
	Agosto-	А	$1.5^{i} \pm 0.14$	$2.4^{i} \pm 0.14$	18.5 ^{ij} ± 0.14	$2.9^{h} \pm 0.21$
	Septiembre	В	$1.4^{hi} \pm 0.14$	2.1 ⁱ ± 0.07	$15.1^{hi} \pm 0.14$	$2.5^{h} \pm 0.14$
		С	$1.2^{hi} \pm 0.14$	$2.3^{i} \pm 0.01$	$15.4^{hi} \pm 0.21$	$2.5^{h} \pm 0.07$
		D	$1.1^{h} \pm 0.01$	$2.3^{i} \pm 0.14$	$15.0^{hi} \pm 0.78$	$2.4^{h} \pm 0.28$
Prome	dio del muest	reo	1.3 ± 0.19	2.3 ± 0.13	16.0 ± 1.6	2.6 ± 0.24
Prome	dio global		1.1 ± 0.20	3.5 ± 1.3	18.0 ± 6.4	5.8 ± 4.4
Hg	Marzo-	А	$0.11^{d} \pm 0.01$	$0.12^{d} \pm 0.005$	$0.055^{bc} \pm 0.001$	$0.060^{b} \pm 0.001$
	Abril	В	$0.31^{g} \pm 0.01$	$0.094^{\circ} \pm 0.001$	$0.056^{bc} \pm 0.002$	$0.060^{b} \pm 0.002$
		С	$0.27^{fg} \pm 0.01$	$0.057^{b} \pm 0.001$	$0.056^{bc} \pm 0.001$	$0.059^{b} \pm 0.003$
		D	$0.16^{de}\pm0.01$	$0.073^{bc} \pm 0.002$	$0.058^{bc} \pm 0.001$	$0.047^{a} \pm 0.001$
Prome	dio del muest	reo	0.021 ± 0.083	0.086 ± 0.026	0.056 ± 0.002	0.057 ± 0.006
	Agosto-	А	$0.21^{ef} \pm 0.01$	$0.18^{e} \pm 0.01$	$0.09^{d} \pm 0.01$	$0.23^{de} \pm 0.01$
	Septiembre	В	$0.20^{ef} \pm 0.01$	$0.21^{e} \pm 0.01$	$0.20^{e} \pm 0.01$	$0.18^{d} \pm 0.01$
		С	$0.23^{ef} \pm 0.01$	$0.23^{e} \pm 0.01$	$0.21^{e} \pm 0.01$	$0.27^{e} \pm 0.01$
		D	$0.27^{fg} \pm 0.01$	$0.20^{\rm e} \pm 0.01$	$0.09^{d}\pm0.01$	$0.29^{e}\pm0.01$
Prome	dio del muest	reo	0.23 ± 0.029	0.20 ± 0.021	0.15 ± 0.057	0.24 ± 0.044
Prome	dio global		0.22 ± 0.061	0.15 ± 0.065	0.10 ± 0.062	0.15 ± 0.10

Tabla 35. Distribución de la concentración de Cd, Cu, Hg, Pb y Zn (μ g/g base seca \pm DE) en los tejidos de pargo colectadas en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán¹.

 Diferente superíndice de los promedios por fila y columna en los sitios para cada metal, indica diferencia significativa (p<0.05).

Tabla 35. Continuación¹.

Metal	Muestreo	Sitio	Músculo	Branquias	Estómago	Hígado
Pb	Marzo-	А	$2.4^{j} \pm 0.08$	$0.69^{g} \pm 0.10$	$0.29^{e} \pm 0.05$	$0.41^{f} \pm 0.02$
	Abril	В	$2.6^{j} \pm 0.50$	$0.19^{\rm e} \pm 0.01$	$0.30^{\rm e} \pm 0.18$	$0.34^{f} \pm 0.01$
		С	$2.2^{j} \pm 0.04$	$0.31^{f} \pm 0.06$	$0.37^{e} \pm 0.07$	$0.28^{e} \pm 0.01$
		D	1.5 ⁱ ± 0.02	$0.33^{f} \pm 0.15$	$0.36^{e} \pm 0.01$	$0.37^{f} \pm 0.01$
Prome	edio del muesti	reo	2.16 ± 0.48	0.38 ± 0.21	0.33 ± 0.084	0.35 ± 0.049
	Agosto-	А	1.9 ⁱ ± 0.01	$0.95^{h} \pm 0.09$	$1.4^{f} \pm 0.05$	$0.85^{g} \pm 0.01$
	Septiembre	В	1.9 ⁱ ± 0.01	$0.94^{h} \pm 0.02$	$0.97^{f} \pm 0.04$	$0.96^{g} \pm 0.02$
		С	$1.8^{i} \pm 0.04$	$1.0^{h} \pm 0.04$	$1.1^{f} \pm 0.22$	$0.93^{g}\pm0.02$
		D	$1.7^{i} \pm 0.03$	$0.71^{g} \pm 0.06$	$1.2^{f} \pm 0.01$	$0.92^{g} \pm 0.01$
Promedio del muestreo		1.8 ± 0.059	0.91 ± 0.13	1.2 ± 0.19	0.091 ± 0.046	
Prome	edio global		2.0 ± 0.37	0.64 ± 0.32	0.75 ± 0.46	0.63 ± 0.30
Zn	Marzo-	А	$5.8^{k} \pm 0.13$	$18.6^{m} \pm 0.54$	$23.2^{j} \pm 0.14$	$14.4^{j} \pm 0.28$
	Abril	В	$5.0^{k} \pm 0.01$	$22.2^m \pm 0.69$	25.1 ^j ± 0.18	$32.4^{m} \pm 0.43$
		С	$5.1^{k} \pm 0.01$	$21.4^{\text{m}} \pm 0.20$	$20.2^{ij} \pm 0.04$	$25.2^{I} \pm 0.65$
		D	$5.0^{k} \pm 0.02$	$18.0^{m} \pm 0.06$	$22.2^{j} \pm 0.01$	$18.5^{k} \pm 0.35$
Prome	edio del muesti	reo	5.2 ± 0.35	20.0 ± 1.9	22.9 ± 1.9	22.6 ± 7.3
	Agosto-	А	$1.9^{j} \pm 0.49$	$10.2^{I} \pm 0.14$	$13.4^{gh} \pm 0.21$	24.9 ^I ± 0.07
	Septiembre	В	$2.3^{j} \pm 0.07$	$9.9^{I} \pm 0.14$	13.8 ^{gh} ± 0.04	$24.7^{1} \pm 0.07$
		С	$2.0^{j} \pm 0.07$	$10.4^{1} \pm 0.07$	$14.2^{gh} \pm 0.21$	24.7 ¹ ± 0.35
		D	$2.0^{j} \pm 0.07$	$9.8^{I} \pm 0.01$	13.9 ^{gh} ± 0.42	$25.0^{I} \pm 0.14$
Prome	edio del muesti	reo	2.1 ± 0.26	10.1 ± 0.29	13.8 ± 0.38	24.8 ± 0.21
Prome	edio global		3.6 ± 1.6	15.1 ± 5.3	18.3 ± 4.8	23.7 ± 5.1

^{1.} Diferente superíndice de los promedios por fila y columna en los sitios para cada metal, indica diferencia significativa (p<0.05).</p>

sitio A (10.96 μ g/g) y la mayor (p<0.05) en el sitio D (32.63 μ g/g) se detectaron en el muestreo de marzo-abril; ni tampoco en músculo donde la mayor se detectó en el sitio A (1.50 μ g/g) durante el muestreo de agosto-septiembre. En contraste, se observaron las mismas variaciones significativas (p<0.05) entre las dos épocas en

las concentraciones de Cu en branquias e hígado, ya que las detectadas en el primer muestreo (de 4.02-5.00 μ g/g en branquias y de 5.00-14.10 μ g/g para hígado) fueron mayores a las del segundo (2.14-2.40 μ g/g en branquias y de 2.40-2.86 μ g/g para hígado).

En cuanto al comportamiento de las concentraciones de Hg en los tejidos de pargo, su distribución fue músculo> branquias> hígado> estómago. En el músculo no se detectaron variaciones entre los dos muestreos, pues la menor (sitio A, promedio 0.11 $\mu q/q$) y la mayor (sitio B, promedio 0.31 $\mu q/q$) se detectaron en el primer muestreo. En contraste, hubo variaciones del metal entre los muestreos en los otros tres tejidos, con las concentraciones significativamente mayores (p<0.05) en el de agosto-septiembre: en las branquias el intervalo durante el primer muestreo fue 0.057-0.122 µg/g, mientras que en el segundo fue de 0.18-0.23 µg/g; en el hígado las concentraciones en el muestreo de marzo-abril variaron de 0.049 a 0.060 µg/g y en el segundo de 0.09 a 0.21 µg/g; finalmente en el estómago, el intervalo durante el primer muestreo fue 0.047-0.060 μ g/g y en el segundo de 0.18 a 0.29 μ g/g. Similarmente, las concentraciones de Pb variaron entre los muestreos con las significativamente mayores (p < 0.05) durante el segundo, pero la distribución en los tejidos fue diferente: músculo> branquias> estómago> hígado. En las branquias fluctuaron de 0.19 a 0.69 μ g/g en el primer muestreo y de 0.71 a 1.03 μ g/g en el segundo; la variación en el hígado fue de 0.28 a 0.41 µg/g en el primero y de 0.85 a $0.96 \,\mu g/g$ en el segundo; la variación en el estómago fue mas significativa entre los muestreos, con un intervalo de 0.29 a 0.36 µg/g en marzo-abril y de 0.97-1.39 µg/g en agosto-septiembre. En cuanto a la distribución de Zn, en los tejidos las hígado> estómago> concentraciones fueron branguias> músculo. Las concentraciones de este metal mostraron las mismas variaciones entre los muestreos, con las concentraciones significativamente (p<0.05) mayores en el muestreo de marzo-abil, en los siguientes casos: en el estómago variaron entre 20.24 y 25.12 μ g/g en el primero, y entre 13.38 a 14.24 μ g/g en el segundo; en las branquias fluctuaron entre 17.99 y 22.17 µg/g en el primero, y entre 9.78 y 10.42 µg/g en el segundo; en el músculo el intervalo del primer muestreo fue 4.96-5.75

 μ g/g y en el segundo fue 1.95-2.34 μ g/g. En cambio, en el hígado no hubo variaciones entre las épocas, y las concentraciones significativamente diferentes (p<0.05) se detectaron en el muestreo de marzo-abril: la menor en el sitio A (promedio 14.43 μ g/g) y la mayor en el sitio B (promedio 32.42 μ g/g).

La literatura sobre concentraciones de metales en especies de pargo es escasa. En un estudio en sitios del Golfo de México considerados como relativamente no contaminados, Trefry *et al.* (1996) recolectaron organismos del pargo *Lutjanus camechanus* y encontraron concentraciones promedio de Cd (<0.01 μ g/g), Cu (0.80 μ g/g) y Pb (0.10 μ g/g) en músculo que resultaron menores a las del presente trabajo. En cambio, el promedio de Zn (13.3 μ g/g) resultó superior al del presente reporte. En un estudio en sitios considerados como contaminados de la sonda de Campeche en el Golfo de México con el pargo *Lutjanus analis*, Vázquez *et al.* (2001) encontraron promedios de concentración de Cd (<0.01 μ g/g) en músculo inferiores a los de este estudio, similares de Cu (1.29 μ g/g), y superiores de Pb (4.68 μ g/g) y Zn (119 μ g/g).

En un trabajo sobre la distribución de contaminantes en varias especies de peces en una región de la India, Sankar et al. (2006) encontraron los siguientes intervalos de concentración (µg/g) de metales en músculo de dos especies de pargo (Lutjanus cyanomaculatus y Lutjanus rivulatus): 0.03-0.04 para Cd; 0.74-4.0 para Cu; <LD para Hg; <LD-0.38 para Pb; 1.7-5.6 para Zn. Estas concentraciones resultan ser superiores a las encontradas en este estudio en el caso de Cu, pero inferiores en los casos de Pb y de Hg, y similares en los casos de Cd y Zn. Wong et al. (2001) colectaron tres especies de cultivo (Epinephelus areolatus, Lutjanus *russelli* y *Sparus sarba*) en las costas de Hong Kong y encontraron los siguientes intervalos de concentración de metales ($\mu g/g$) en músculo, branquias e hígado, respectivamente: para Cd de <0.01-0.08, <0.01-0.01 y 0.09-0.25; para Cu de 0.77-1.1, 0.85-1.1 y 7.6-14.0; para Pb de 0.21-0.31, 0.39-0.59 y 0.15-0.18; y para Zn de 20.1-24.1, 97.1-116 y 109-174. La distribución de Cd y Zn en los tejidos es similar al observado en este estudio. En cambio, Cu y Pb se distribuyeron de manera diferente en los tejidos a lo encontrado en este estudio, con concentraciones de Cu similares en músculo, menores en branquias y ligeramente mayores en hígado;

en el caso de Pb, resultaron menores en los 3 tejidos, pero marcadamente en el caso del músculo. La bahía de Hong Kong es un área considerada como altamente contaminada con metales, lo cual aparentemente solo se refleja en caso de Zn. En este estudio eso aparentemente sólo se refleja en el Pb, lo que coincide con lo encontrado en el músculo de lisa y de mojarra (ver Tablas 27 y 30). Posiblemente estos niveles estén asociados a la depositación de Pb en los sedimentos por el uso de las gasolinas con plomo (Soto-Jiménez *et al.*, 2006). Ahora, los organismos tienden a acumular los metales en proporción a las concentraciones a las que son expuestos, pero pueden regularlas por mecanismos internos en el caso de los esenciales (Luoma, 1983; Mackay y Fraser, 2000) y algunas veces se requiere de estudios más específicos con cada especie (Rainbow y Phillips, 1993).

El análisis de correlación de Pearson mostró varias asociaciones significativas entre los tejidos para cada metal analizado (Tabla 36). A diferencia de las otras dos especies de peces, los metales esenciales no mostraron asociaciones en sus concentraciones en todos los tejidos, aunque las que se observaron permiten elucidar que están siendo incorporados y depositados en las branquias e hígado. El Cd está siendo metabolizado en branquias e hígado y su depositación ocurre además de estos dos tejidos, en el músculo. En cambio, tanto Hg como Pb están siendo metabolizados por branquias e hígado, pero su depositación principal es el músculo ya que en ese tejido se observaron las mayores concentraciones. En el caso del Zn, es metabolizado y depositado en branquias e higado, y aunque muestra asociaciones significativas en músculo, su depositación allí es menor, lo que implica una regulación homeostática a nivel branquial y hepática.

En la Tabla 37 se muestran las correlaciones obtenidas entre los metales para cada tejido del pargo. El Cd correlacionó prácticamente con todos los metales en todos los tejidos, lo que indica que es metabolizado en vías comunes a estos, aunque su biodisponibilidad no necesariamente es similtánea como ocurre en el caso de Zn. Contastando con lo observado en lisa y mojarra, Cu y Zn no mostraron asociaciones en todos los tejidos, lo que no tiene una expliación lógica.

Metal	Tejido	Músculo	Branquias	Estómago	Hígado
Cd	Músculo	1.00			
	Branquias	0.86*	1.00		
	Estómago	0.86*	0.77*	1.00	
	Hígado	-0.45	-0.62*	-0.23	1.00
Cu	Músculo	1.00			
	Branquias	-0.73*	1.00		
	Estómago	-0.17	0.39	1.00	
	Hígado	-0.56*	0.62*	0.11	1.00
Hg	Músculo	1.00			
U	Branquias	0.19	1.00		
	Estómago	0.13	0.84*	1.00	
	Hígado	0.35	0.90*	0.66*	1.00
Pb	Músculo	1.00			
	Branquias	-0.37	1.00		
	Estómago	-0.44	0.79*	1.00	
	Hígado	-0.47	0.87*	0.91*	1.00
Zn	Músculo	1.00			
	Branquias	0.94*	1.00		
	Estómago	0.95*	0.94*	1.00	
	Hígado	-0.32	0.09	-0.13	1.00

Tabla 36. Correlaciones de Pearson entre los tejidos de pargo en los metales analizados.

* Correlación significativa (p<0.05).

El Hg correlacionó con Pb en branquias e hígado, lo que indica que son metabolizados y depositados en vías comúnes, lo que no ocurrió en el músculo y que contrasta con los niveles de ambos en ese tejido.

Los factores de bioconcentración (FBC) en el músculo, estómago e hígado de pargo se calcularon de la misma forma que en los casos de la lisa y la mojarra, y tuvieron un comportamiento variable en cada metal. Sus valores para Cd fueron

Tejido	Metal	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn
Músculo	Cd	1.00				
	Cu	0.65*	1.00			
	Hg	0.56*	0.08	1.00		
	Pb	-0.18	-0.30	0.41	1.00	
	Zn	-0.88*	-0.74*	-0.33	0.49	1.00
Branquias	Cd	1.00				
	Cu	-0.96*	1.00			
	Hg	0.91*	-0.93*	1.00		
	Pb	0.84*	-0.76*	0.89*	1.00	
	Zn	-0.96*	0.90*	-0.92*	-0.88*	1.00
Estómago	Cd	1.00				
	Cu	-0.30	1.00			
	Hg	0.52*	-0.29	1.00		
	Pb	0.82*	-0.23	0.60*	1.00	
	Zn	-0.80*	0.20	-0.72*	-0.93*	1.00
Hígado	Cd	1.00				
	Cu	0.95*	1.00			
	Hg	-0.62*	-0.71*	1.00		
	Pb	-0.70*	-0.80*	0.93*	1.00	
	Zn	0.58*	0.44	0.23	0.15	1.00

Tabla 37. Correlaciones de Pearson entre los metales analizados en los tejidos de pargo.

* Correlación significativa (p<0.05).

mayores en hígado seguido de músculo y luego de estómago, con ligeras variaciones entre los dos muestreos (Figura 40 y Anexo X, Tabla X-1). En el caso de Cu, los valores del FBC fueron estómago> hígado> músculo, siendo similares entre los muestreos para músculo y estómago; mientras que en el hígado fueron mayores en el muestreo de marzo-abril (Figura 40 y Tabla X-1 del Anexo X). En cambio para Hg, la distribución fue músculo> hígado> estómago; los valores del FBC fueron similares entre los muestreos en la mayoría de los sitios para el



Figura 40. Factores de bioacumulación de Cd y Cu en los tejidos de pargo durante los dos períodos estudiados, en el sistema lagunar Estero de Urías.

músculo, pero tuvieron variaciones en tres sitios para estómago y en los cuatro para el hígado, en ambos casos los valores más altos se determinaron en el muestreo de agosto-septiembre (Figura 41 y Anexo X Tabla X-1). La distribución de los FBC para Pb fue músculo> estómago≈ hígado, con valores relativamente bajos; la tendencia en músculo fue a ser mayores en el primer muestreo pero el estómago y el hígado mostraron una tendencia opuesta (Figura 41 y Anexo X Tabla X-1). La distribución de los valores de FBC para Zn fue hígado> estómago> músculo, con ligeras variaciones en sus valores entre los dos muestreos en estómago e hígado, pero en músculo se observaron más altos en el muestreo de marzo-abril (Figura 42 y Anexo X Tabla X-1).

Chen (2002) reportó los FBC en músculo e hígado de dos especies de peces depredadores colectados en la laguna Chi-Ku de Taiwán. Encontró que los mayores se determinaron en el hígado para la mayoría de los metales, con excepción de Hg que presentó valores similares en los dos tejidos. Los intervalos que determinó en hígado fueron: 0.71-6.99 para Cd; 0.58-3.28 para Cu; <LD-4.28 para Hg; <LD-0.03 para Pb; y de 1.17-1.55 para Zn. Estos resultaron mayores respecto a los encontrados en este estudio para los casos de Cd, Cu y Hg, y similares en los casos de Pb y Zn. Los intervalos que encontró para músculo fueron: <LD para Cd; 0.07-0.12 para Cu; <LD-4.98 para Hg; <LD para Pb; y de 0.15-0.37 para Zn. Al comparalos con los encontrados en este estudio, los valores de FBC resultaron inferiores para Cd y Pb, similares para Cu, mayores para Hg, y superiores para Zn.

También se calcularon los factores de bioconcentración (FBC) en las branquias de pargo, de la misma forma que se hizo para lisa y mojarra, y los resultados se muestran en la Figura 43 y en la Tabla X-2 del Anexo X. El patrón de distribución del FBC en este pez también fue Zn>> Cu> Pb> Hg> Cd. Los valores tuvieron variaciones marcadas entre los dos muestreos en los siguentes casos: para Zn fueron significativamente mayores (entre 1.7 y 3.6 veces) los determinados durante el muestreo de marzo-abril; en cambio, los valores determinados para Pb, Hg y Cd en el muestreo de agosto-septiembre fueron mayores a los del primero (de 1.4 a 7.6, de 1.0 a 3.3 y de 2.5 a 4.6 veces, respectivamente).





los dos períodos, en el sistema lagunar Estero de Urías.



Figura 42. Factores de bioacumulación de Zn en los tejidos de pargo durante los dos períodos, en el sistema lagunar Estero de Urías.

Los valores de los FBC en *L. argentiventris* encontrados en este estudio indican que el tejido que mejor demuestra la exposición a metales son las branquias, ya que capturan las formas disueltas de los metales presentes. El hígado es un buen indicador de la exposición de Cu, Hg y Zn, mientras que el músculo lo es para Hg y Pb. Como se mencionó anteriormente, el hígado es el órgano básico en el metabolismo de los metales ya que ahi ocurre su acumulación, biotransformación y excresión, mostrando una regulación cuando éstos no son netamente acumulados (Mackay y Fraser, 2000; Chen, 2002). En el músculo se presentan los niveles netamente acumulados, que son enviados como excedentes a ese tejido en varias formas (por ejemplo en gránulos y/o en los lisosomas), pero también en formas biodisponibles, lo cual puede ser significativo en el caso de Hg ya que sus concentraciones representan al menos 60% de metilmercurio, una de las formas orgánicas más tóxicas de este metal (Mackay y Fraser, 2000; Fitzgerald y Lamborg, 2005).



Figura 43. Factores de bioaconcentración de los 5 metales en las branquias de pargo durante los dos períodos, en el sistema lagunar Estero de Urías.

8.6.5.4. Roncacho

El ronchacho *Haemulopsis leuciscus* está ampliamente distribuido en los sistemas costeros del Golfo de California, y su distribución alcanza las costas de Perú (McKay y Schneider, 1995; Amezcua-Linares, 1996). Este pez tiene hábitos alimenticios carnívoros ya que se alimenta de crustáceos, pequeños moluscos y poliquetos que captura en el bentos (McKay y Schneider, 1995; Fish-Base, 2007). Este pez sólo fue recolectado durante el muestreo de agosto-septiembre y las concentraciones de los 5 metales analizados encontradas en los tejidos de este pez se presentan en la Tabla 38.

Tabla 38. Distribución de la concentración de Cd, Cu, Hg, Pb y Zn (μ g/g base seca ± DE) en los tejidos de roncacho colectadas durante el muestreo de Agosto-Septiembre en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán¹.

Metal	Sitio	Músculo	Branquias	Estómago	Hígado
Cd	А	$0.081^{a} \pm 0.001$	$0.066^{a} \pm 0.003$	$0.063^{b} \pm 0.002$	$0.047^{a} \pm 0.001$
	В	$0.078^{a} \pm 0.001$	$0.081^{a} \pm 0.002$	$0.098^{d} \pm 0.005$	$0.050^{a} \pm 0.001$
	С	$0.073^{a} \pm 0.001$	$0.075^{a} \pm 0.005$	$0.131^{e} \pm 0.001$	$0.092^{b} \pm 0.001$
	D	$0.075^{a} \pm 0.001$	$0.066^{a} \pm 0.003$	$0.041^{a} \pm 0.001$	$0.043^{a} \pm 0.001$
Prome	dio	0.077 ± 0.003	0.074 ± 0.007	0.083 ± 0.036	0.058 ± 0.021
Cu	А	1.25 ^c ± 0.35	$2.18^{f} \pm 0.28$	14.97 ⁱ ± 0.78	$5.31^{f} \pm 0.18$
	В	1.25 ^c ± 0.07	$2.51^{f} \pm 0.14$	$15.39^{i} \pm 0.21$	4.61 ^{ef} ± 0.28
	С	$1.36^{\circ} \pm 0.36$	$2.51^{f} \pm 0.01$	14.96 ⁱ ± 0.07	$4.50^{e} \pm 0.14$
	D	$1.30^{c} \pm 0.01$	$2.21^{f} \pm 0.14$	$15.44^{i} \pm 0.07$	$4.60^{ef} \pm 0.14$
Prome	dio	1.3 ± 0.20	2.4± 0.21	15.2 ± 0.39	4.8 ± 0.38
Hg	А	$0.19^{b} \pm 0.01$	$0.16^{b} \pm 0.01$	$0.080^{\circ} \pm 0.001$	$0.039^{a} \pm 0.001$
	В	$0.19^{b} \pm 0.02$	$0.19^{b} \pm 0.01$	$0.074^{bc} \pm 0.001$	$0.048^{a} \pm 0.003$
	С	$0.22^{b} \pm 0.01$	$0.19^{b} \pm 0.02$	$0.074^{bc} \pm 0.002$	$0.053^{a} \pm 0.001$
	D	$0.17^{b} \pm 0.01$	$0.18^{b} \pm 0.01$	$0.075^{bc} \pm 0.001$	$0.053^{a} \pm 0.002$
Prome	dio	0.19 ± 0.019	0.18 ± 0.015	0.076 ± 0.003	0.048 ± 0.006
Pb	А	$1.79^{d} \pm 0.01$	$1.38^{e} \pm 0.13$	$1.55^{g} \pm 0.04$	$0.58^{d} \pm 0.04$
	В	$1.72^{d} \pm 0.01$	$0.90^{d} \pm 0.06$	$0.90^{\rm f} \pm 0.09$	$0.61^{d} \pm 0.02$
	С	$1.69^{d} \pm 0.01$	$0.83^{cd} \pm 0.02$	$1.94^{g} \pm 0.03$	$0.61^{d} \pm 0.01$
	D	$1.76^{d} \pm 0.02$	$0.72^{c} \pm 0.06$	$1.59^{g} \pm 0.20$	$0.44^{c} \pm 0.01$
Prome	dio	1.7 ± 0.04	0.96 ± 0.27	1.5 ± 0.41	0.56 ± 0.07
Zn	А	$1.85^{d} \pm 0.01$	$8.78^{g} \pm 0.07$	$8.81^{h} \pm 0.21$	$21.63^{g} \pm 0.14$
	В	$1.90^{d} \pm 0.28$	$8.33^{g} \pm 0.14$	$8.77^{h} \pm 0.07$	$21.43^{g} \pm 0.28$
	С	$1.86^{d} \pm 0.07$	$8.22^{g} \pm 0.14$	$9.11^{h} \pm 0.01$	$21.63^{g} \pm 0.35$
	D	$1.74^{d} \pm 0.07$	$8.20^{g} \pm 0.21$	$9.36^{h} \pm 0.28$	$20.80^{g} \pm 0.57$
Prome	dio	1.8 ± 0.13	8.4 ± 0.28	9.0 ± 0.28	21.4 ± 0.46

 Diferente superíndice de los promedios por columna en los sitios para cada metal, indica diferencia significativa (p<0.05).

El patrón general de las concentraciones de los 5 metales analizados en el roncacho fue el mismo observado en la mojara y en el pargo: Zn> Cu> Pb> Hg> Cd. La distribución de Cd en los tejidos de *H. leuciscus* fue similar, aunque ligeramente superiores en el estómago. No se presentaron variaciones significativas (p>0.05) entre los sitios en el músculo (0.073-0.081 µg/g) ni tampoco en las branquias (0.066-0.081 μ g/g). En cambio, las concentraciones significativamente mayores (p<0.05) se detectaron en el sitio C del estómago y del hígado. La distribución de Cu en los tejidos de este pez fue estómago (14.96-15.44 $\mu q/q$)> hígado (4.50-5.31 $\mu q/q$)> branquias (2.18-2.51 μ g/g)> músculo (1.25-1.36 μ g/g), y ningún caso mostró variaciones significativas (p>0.05) entre los sitios. El comportamiento de Hg en los tejidos fue músculo (0.17-0.22 µg/g)≈ branquias (0.16-0.19 µg/g)> estómago (0.074-0.080 μ g/g)> hígado (0.039-0.053 μ g/g), y tampoco se detectaron variaciones significativas (p>0.05) entre los sitios de muestreo en los 4 tejidos. En cuanto a la distribución de Pb, esta fue músculo (1.69-1.79 $\mu g/g$)> estómago (intervalo de 0.90-1.94 $\mu q/q$)> branquias (0.72-1.38 $\mu q/q$)> híqado (0.44-0.61 $\mu q/q$); sólo el músculo no mostró variaciones significativas (p>0.05) entre los sitios de muestreo. En las branquias la mayor concentración se detectó en el sitio A y la menor en el sitio C, en el estómago la menor se detectó en el sitio B, mientras que en el hígado la menor fue en el sitio D. En contraste con los metales anteriores, la distribución de Zn en los tejidos fue hígado (20.80-21.63 μ g/g)> estómago (8.77-9.36 μ g/g)≈ branquias (8.20-8.78 μ g/g)> músculo (1.74-1.90 μ g/g), y no se obsevaron variaciones significativas (p>0.05) entre los sitios de muestreo.

Un estudio sobre la distribución de metales en varias especies de peces en Bahías de Brasil (De Souza-Lima *et al.*, 2002), mostró una distribución de Cu y Zn en el pez de hábitos carnívoros *Cynocion leiarchus* similar a la encontrada en este estudio para el roncacho, pero las concentraciones fueron diferentes; los niveles que encontraron en hígado fueron de 2.6 a 3.4 µg/g para Cu y de 100 a 620 µg/g para Zn, mientras que en músculo fueron de 0.05 a 0.10 µg/g para Cu y de 58 a 104 µg/g para Zn. En cambio las distribuciones de Cd y Pb que encontraron fueron músculo≈ hígado, las cuales son diferentes a las encontradas en el roncacho; los promedios que reportaron en ambos tejidos fueron de aproximadamente 0.10 µg/g para Cd y entre 1.2 y 2 µg/g para Pb. En otro estudio, Abdallah (2007) evaluó los contenidos de metales en músculo de peces comerciales recolectados en la Bahía de Alejandría en Egipto. El autor encontró los siguientes intervalos de concentración ($\mu g/g$) en dos carnívoros (Serranus cabrilla especies de peces У Synodus saurus, respectivamente): <LD y 0.44-2.64 para Cd; 7.49-9.69 y 2.49-5.73 para Cu; 0.92-3.27 y 0.90–2.53 para Pb; y 8.6–17.1 y 9.9–22.2 para Zn. Estos resultan superiores a los encontrados en el roncacho en este estudio.

En cuanto a los niveles de Hg, Agah *et al.* (2007) estudiaron la concentración de Hg en músculo de varias especies de peces obtenidas en sitios considerados como contaminados del Golfo Pérsico y el Mar Carpio. Encontraron que las especies carnívoras tuvieron las mayores conentraciones de Hg total, con un intervalo de 0.0492-0.344 μ g/g, donde el Metil-Hg representó >64% de dicha concentración. Este intervalo es superior al encontado en el músculo del roncacho en el presente estudio. En un estudio sobre el comportamiento histórico de las concentraciones totales de Hg en varias especies de peces de algunos estuarios de Argentina, De Marco *et al.* (2006) encontraron que las concentraciones más recientes en el pez *Cynoscion striatus* (con hábitos alimenticios similares al roncacho), fueron mayores en músculo (0.120 μ g/g) que en el hígado (0.070 μ g/g). Estos valores son superiores en el hígado pero similares en el músculo, a los del ronchacho en el presente estudio. En este estudio no se determinaron las concentraciones de Metil-Hg, por lo que se requiere para hacer una evaluación sobre posibles riesgos asociados a su exposición por el consumo del pez.

El análisis de correlación de Pearson mostró asociaciones entre tejidos para los 5 metales estudiados, pero el valor al que se observaron significancias fue mayor al observado en las otras tres especies de peces, debido a que solo se obtuvieron muestras en el período de agosto-septiembre (Tabla 39). Considerando estas correlaciones en el roncacho, los metales son metabolizados en todos los tejidos en diferente grado. Cu y Zn no muestran asociaciones claras en los tejidos, pero dado que son esenciales, su ingreso debe ser através de las todas las vías y su metabolismo ocurre en todos los órganos.

Metal	Tejido	Músculo	Branquias	Estómago	Hígado
Cd	Músculo	1.00			
	Branquias	-0.39	1.00		
	Estómago	-0.39	0.26	1.00	
	Hígado	-0.64*	0.08	0.87*	1.00
Cu	Músculo	1.00			
	Branquias	-0.31	1.00		
	Estómago	-0.48	0.30	1.00	
	Hígado	0.12	-0.61*	-0.33	1.00
Hg	Músculo	1.00			
0	Branquias	0.34	1.00		
	Estómago	-0.29	-0.96*	1.00	
	Hígado	0.27	0.79*	-0.83*	1.00
Pb	Músculo	1.00			
	Branquias	0.61*	1.00		
	Estómago	-0.09	-0.03	1.00	
	Hígado	-0.42	0.43	-0.16	1.00
Zn	Músculo	1 00			
-	Branquias	0.16	1.00		
	Estómago	-0.48	-0.46	1.00	
	Hígado	0.18	0.23	-0.66*	1.00

Tabla 39. Correlaciones de Pearson entre los tejidos de roncacho en los metales analizados.

* Correlación significativa (p<0.05).

En la Tabla 40 se muestran las correlaciones entre los metales analizados en los tejidos de roncacho. Dadas las asociaciones de Cd y Pb en el músculo, es posible que ambos ocurran en vías comúnes en este tejido. Similarmente, los 5 metales pueden ser metabolizados en las branquias, lo que indica que su posible incorporación a través de este tejido, aunque Pb y Zn no lo hagan en rutas comunes pues sus correlaciones fueron negativas. A pesar de que no se obtuvieron

Tejido	Metal	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn
Músculo	Cd	1.00				
	Cu	-0.13	1.00			
	Hg	-0.50	-0.07	1.00		
	Pb	0.69*	-0.12	-0.76*	1.00	
	Zn	0.16	-0.41	0.27	0.59	1.00
Branquias	Cd	1.00				
	Cu	0.46	1.00			
	Hg	0.77*	0.70*	1.00		
	Pb	-0.62*	-0.79*	-0.87*	1.00	
	Zn	-0.77*	-0.30	-0.82*	-0.67*	1.00
Estómago	Cd	1.00				
	Cu	-0.26	1.00			
	Hg	0.53	-0.23	1.00		
	Pb	0.14	-0.37	0.17	1.00	
	Zn	-0.25	0.29	-0.33	0.44	1.00
Hígado	Cd	1.00				
	Cu	-0.42	1.00			
	Hg	0.42	-0.79*	1.00		
	Pb	0.50	0.12	-0.37	1.00	
	Zn	0.41	0.28	-0.42	0.67*	1.00

Tabla 40. Correlaciones de Pearson entre los metales analizados en los tejidos de roncacho.

* Correlación significativa (p<0.05).

correlaciones significativas en el estómago, es evidente que todos los metales son incorporados en menor o mayor grado a través de este órgano para ser metabolizados en el hígado. En el hígado, tampoco hubo asociaciones entre todos los metales, pero si entre Cu y Hg, y entre Zn y Pb, posiblemente por fuentes comunes.

Se calcularon los factores de bioconcentración (FBC) en músculo, estómago e hígado de roncacho y sus valores se presentan en la Figura 44 y en la Tabla XI-1



Figura 44. Factores de bioconcentración de los 5 metales en los tejidos de *H. leuciscus* durante el período de Agosto-Septiembre, en el sistema lagunar Estero de Urías.

del Anexo XI. De manera general, los valores del FBC para los metales fueron Hg> Cu≈ Zn> Pb> Cd, mientras que para tejidos fueron músculo> estómago> hígado. Los valores para Cd no variaron significativamente entre los tejidos, con las diferencias más marcadas en el sitio C para el estómago y para el hígado. Los valores para Cu fueron estómago> hígado> músculo y tampoco variaron significativamente entre los sitios de muestreo. En contraste, los FBC de Hg tuvieron variaciones considerables entre los sitios de muestreo ya que los mayores se determinaron en los sitios C y D de los tres tejidos, y su distribución fue músculo> estómago> hígado. En cuanto al Zn, su comportamiento fue diferente ya que sus valores fueron hígado> estómago> músculo, y los mayores se presentaron en el sitio D, aunque las diferencias más grandes fueron en el hígado.

Los FBC en las branquias de roncacho se presentan en la Figura 45. Se observa que los valores en los metales tuvieron un orden de Zn>> Cu> Pb> Hg> Cd. Los valores más elevados para Cu y Zn se determinaron en los sitios C y B, respectivamente, mientras que en los otros sitios solo se detectaron ligeras variaciones para los dos metales. En cambio, los valores para Cd y Hg no mostraron variaciones mayores en los cuatro sitios, mientras que el Pb tuvo variaciones marcadas entre dos sitios: la mayor fue en el sitio A y la menor en el sitio D.

Los valores de los FBC en *H. leuciscus* encontrados en este estudio indican que el tejido que mejor demuestra la exposición a metales son las branquias, al igual que en las otras 3 especies de peces. El hígado solo es un buen indicador de la exposición de Zn en este pez, el músculo lo es para Hg y Pb, y el estómago lo es para Cu y Pb.

Considerando los criterios de calidad de la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (US EPA, 2008), el consumo humano del tejido comestible de todas las especies de peces estudiadas, no representa riesgos para la salud. Sin embargo, esto no es concluyente ya que se requiere hacer estudios más detallados al respecto (Mishra *et al.*, 2007).



lagunar Estero de Urías.

8.7. Reconstrucción de la trama trófica

El análisis de la relación de los isótopos estables de C y N (δ^{13} C y δ^{15} N) es una herramienta para establecer fuentes de carbono y relaciones tróficas en los ecosistemas (DeNiro y Epstein, 1978; Peterson y Fry, 1987; Fry, 1988; Cabana y Rasmussen, 1994). Esta técnica tiene la ventaja de que refleja la asimilación real de alimentos y cómo éstos fueron integrados al organismo por un período de tiempo largo que permite el intercambio entre los tejidos que lo componen. El enriquecimiento con δ^{13} C de un organismo relativo a la fuente alimenticia varía de 0 a 2 ‰ (DeNiro y Epstein, 1978) mientras que para δ^{15} N en dos niveles tróficos consecutivos la variación es de 2 a 5 ‰ (Minagawa y Wada, 1984). Sin embargo, la dificultad principal en el establecimiento de niveles tróficos usando isótopos
estables de N ocurre cuando hay un gran número de fuentes alimenticias potenciales, lo que ocurre en los ecosistemas marinos tropicales y subtropicales (Phillips y Gregg, 2003).

Existen muchos estudios en ecosistemas marinos costeros donde se ha reconstruido la trama trófica utilizando los isótopos estables (e.g., DeNiro y Epstein, 1978; Minagawa y Wada, 1984; Peterson y Fry, 1987; Fry, 1988; Cabana y Rasmussen, 1994), aunque en México la literatura es escasa. Es así que con el fin de hacer la reconstrucción de la trama trófica en el sistema lagunar Estero de Urías, se obtuvieron muestras de organismos de los principales grupos funcionales, de agua que permitieron caracterizar la fuente de materia orgánica particulada y de sedimentos que permitieran también caracterizar el aporte de carbono por el detritus y la fauna del bentos. Las especies que se muestrearon, así como los intervalos de δ^{13} C y de δ^{15} N que se determinaron, se presentan en las Tabla 40.

Los valores promedio de δ^{13} C en sedimento fueron de -24.2 ± 1.6 ‰ durante el primer muestreo (intervalo de -26.0 a -23.5 ‰) y de -22.9 ± 2.8 ‰ durante el segundo (intervalo de -25.5 a -18.4 ‰), mientras que los valores de δ^{15} N fueron de 7.1 ± 1.7 ‰ en el primer muestreo (intervalo de 5.2 a 9.0 ‰), y de 8.4 ± 2.2 ‰ en el segundo (intervalo de 7.7 a 9.2 ‰). En cambio, el promedio de δ^{13} C en el material particulado durante el muestreo de agosto-septiembre (-24.7 ± 0.88 ‰, intervalo de -25.6 a -24.0 ‰) fue menor a los encontrados en el muestreo de marzo-abril (-20.5 ± 1.7 ‰, intervalo de -23.0 a -18.4 ‰) pero el promedio de δ^{15} N fue mayor en el primer muestreo (5.1 ± 1.0 ‰, intervalo de 4.0 a 6.1 ‰) respecto al del segundo (4.3 ± 0.46 ‰, intervalo de 3.8 a 4.8 ‰). Se hicieron arrastres con una malla cónica de 60 µm buscando obtener sólo organismos del fitoplancton pero en el mismo también fueron colectados organismos del zooplancton; dado que no fue posible separar los dos grupos, así como partículas suspendidas de otro origen, se reporta como seston. Los promedios de δ^{13} C en los muestreos fueron de -20.2 ± 1.5 ‰ en el primero (intervalo de -21.3 a -18.5 ‰) y de -21.0 ± 0.84 ‰ en el segundo (intervalo de -21.5 a -20.0 ‰), mientras que para δ^{15} N fueron de 6.5 ± 0.59 ‰ en el muestreo de marzo-abril (intervalo de 5.9 a 7.1

Grupo funcional	Nombre/Grupo	δ ¹³ C (‰)		δ ¹⁵ N (‰)		
		Marzo-Abril	Agosto-Septiembre	Marzo-Abril	Agosto-Septiembre	n
Sedimento		-26.0 a -23.5	-25.5 a -18.4	5.2 a 9.0	7.7 a 9.2	4
Material particulado		-23.0 a -18.4	-25.6 a -24.0	4.0 a 6.1	3.8 a 4.8	4
Seston	Fitoplancton	-21.3 a -18.5	-21.3 a -20.0	5.9 a 7.1	5.4 a 6.0	4
Zooplancton	Zooplancton	-21.8 a -19.0	-25.2 a -17.2	7.3 a 10.9	8.8 a 10.2	4
	Copépodos		-20.1 a -19.4		9.3 a 9.4	2
Mangle	Rhizophora					
	mangle	-29.2 a -25.7	-27.5 a -26.1	9.0 a 11.3	9.6 a 9.8	4
	Laguncularia					
	racemosa	-27.6	-27.4	9.9	11.2	1
Macroalga	Ulva lactuca	-15.0 a -10.9		11.0 a 15.6		4
	Ulva intestinalis	-17.7		13.9		1
	Ulva lobata	-24.6		11.5		1
	Gracilaria					
	crispata	-24.0		11.0		1
	Gracilaria					
	vermicullophylla		-26.2 a -24.4		8.4 a 9.0	3
	Gracilaria turgida		-16.8 a -15.4		10.6 a 11.0	2
	Chaetomorpha					
	linum		-27.1 a -25.6		8.2 a 9.8	2
	Caulerpa					
	serticularioides	-22.1 a -19.9	-25.4 a -23.4	10.5 a 10.5	8.0 a 11.7	3

Tabla 41. Intervalos de valores δ^{13} C y de δ^{15} N en los diferentes componentes abióticos y bióticos, recolectados durante los dos muestreos en el sistema lagunar Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa¹.

^{1.} *n* es el número de muestras de cada especie o grupo taxonómico obtenidos en cada muestreo.

Tabla 41. Continuación¹.

Grupo funcional	Nombre/Grupo	δ ¹³ C (‰)		δ ¹⁵ N (‰)		
		Marzo-Abril	Agosto-Septiembre	Marzo-Abril	Agosto-Septiembre	n
Ostión	Crassostrea					•
	Corteziensis	-22.6 a -19.8	-24.9 a -18.6	7.9 a 8.6	6.6 a 10.7	4
Mejillón	Mytela strigata	-25.7 a -24.5	-23.6 a -18.3	9.3 a 9.6	7.6 a 9.3	4
Camarón	Litopenaeus					
	vannamei	-17.3 a -16.8	-16.3 a -15.7	13.1 a 13.9	12.2 a 14.8	4
	Farfantepenaeus					
	californiensis	-14.6 a -14.3		13.6 a 13.8		2
Jaiba	Callinectes					
	arcuatus	-18.7 a -17.5	-14.2 a -13.1	15.5 a 17.3	14.9 a 15.1	4
Lisa	Mugil cephalus	-16.1 a -14.5	-21.7 a -15.8	16.0 a 16.2	13.7 a 16.9	4
Maiarra		17.0 - 15.0	15.0 - 14.0	1000174	147 - 170	
Mojarra	Gerres cinereus	-17.3 a - 15.3	-15.9 a -14.9	10.0 a 17.4	14.7 a 17.0	4
Pargo	Lutjanus					
	argentiventris	-18.4 a -17.0	-16.0 a -15.1	16.5 a 17.5	16.5 a 18.0	4
Roncacho	Haemulopsis					
	leuciscus		-15.2 a -13.9		13.9 a 16.0	4

^{1.} *n* es el número de muestras de cada especie o grupo taxonómico obtenidos en cada muestreo.

%) y de 5.7 \pm 0.33 % en el muestreo de agosto-septiembre (intervalo de 5.4 a 6.0 ‰). Se obtuvieron hojas de dos especies de mangles y los valores de δ^{13} C en ambas especies fueron similares en los dos muestreos: en el muestreo de marzoabril varió de -29.2 a -25.7 ‰ (promedio de -27.5 \pm 1.2 ‰) para *R. mangle* y un promedio de -27.6 ± 0.60 ‰ para L. racemosa; en el muestreo de agostoseptiembre varió de -27.5 a -26.1 ‰ (promedio de -26.8 ± 1.7 ‰) para R. mangle y un promedio de -27.4 ± 0.71 ‰ para *L. racemosa*. En cambio, los promedios de δ^{15} N tuvieron ligeras variaciones durante los muestreos, siendo mayor en R. mangle (promedio de 10.1 ± 1.6 ‰; intervalo de 9.0 a 11.3 ‰) que L. racemosa (promedio de 9.9 ± 0.46 ‰) durante el primer muestreo; el comportamiento fue opuesto durante el segundo, ya que el promedio fue de 9.7 \pm 0.11 ‰ para R. mangle (intervalo de 9.6 a 9.8 ‰) y de 11.2 \pm 0.32 ‰ para L. racemosa. Los promedios de δ^{13} C indican que en el sedimento predomina el detritus de mangles y de fitoplancton, ya que los promedios encontrados en este aumentaron acordes a los encontrados en el material particulado, el seston y las dos especies de mangle. Esto coincide con algunos autores que indican que las zonas de manglares son generadoras de condiciones anóxicas debido a la gran cantidad de detritus que producen (Harbison, 1986; Tam y Yao, 1998; MacFarlane *et al.*, 2007). Los valores promedio de δ^{15} N se incrementan del material particulado (4.3 y 5.1 ‰), al seston (6.5 y 5.7 ‰) y a las dos especies de mangles (9.7 y 11.2 ‰), lo que aparentemente los ubica en niveles tróficos diferentes. Los valores de $\delta^{15}N$ encontrados en el sedimento coinciden con los encontrados en los mangles, lo que aclara su aportación al detritus presente en este reservorio.

Respecto al zooplancton, los valores de δ^{13} C en el muestreo de marzo-abril (intervalo de -21.8 a -19.0 ‰, con un promedio de -20.4 ± 1.2 ‰) fueron ligeramente mayores a los encontrados en el muestreo de agosto-septiembre (intervalo de -25.2 a -17.2 ‰ con un promedio de -21.2 ± 3.3 ‰), aunque los promedios fueron similares en los dos períodos; mientras que los valores de δ^{15} N variaron ligeramente en los dos períodos (promedio de 8.5 ± 1.4 ‰ para el muestreo de marzo-abril con un intervalo de 7.3 a 10.9 ‰; y un promedio de 9.4 ± 1.1 ‰ para el muestreo de agosto-septiembre con un intervalo de 8.8 a 10.2 ‰).

En dos muestras de arrastres de zooplancton del muestreo de agosto-septiembre fue posible separar a los copépodos, cuya composición isotópica fue similar al zooplancton compuesto (promedio -19.8 ± 0.46 ‰ para δ^{13} C y 9.3 ± 0.08 ‰ para δ^{15} N). El análisis de abundancia relativa de las muestras de zooplancton que no fueron separadas mostró que predominaron los tres grupos, los ctenóforos (30-99%), los copépodos (17-57%) y los porcelánidos (69-95%). Los ctenóforos son depredadores de otros organismos del zooplancton (larvas de moluscos y de peces, e incluso de otros ctenóforos), los copépodos son depredadores del fitoplancton y los porcelánidos son crustáceos decápodos que en sus etapas tempranas como parte del plancton son depredadores de otros organismos del zooplancton (Palma-González y Kaiser-Contreras, 1993). Considerando esto, los valores de δ^{13} C son diferentes a los valores esperados, pues son similares entre el seston y el zooplancton, mientras que por los valores de δ^{15} N aparentemente si corresponden a dos niveles tróficos diferentes pues la diferencia entre los promedios varió entre 0.6 y 1.9 ‰ (en las muestras compuestas de zooplancton) y 1.9 y 2.1 ‰ (en las muestras de copépodos). La diferencia mínima entre el seston y las muestras compuestas de zooplancton posiblemente se deba a que no fueron separados los organismos predominantes y la presencia de organismos del zooplancton y partículas de materia orgánica no permitió una mayor diferenciación. Sin embargo, en un estudio de una trama trófica del ártico Hobson et al. (2002) reportaron valores de δ^{15} N de 8.5 ‰, 8.9 ‰ y 9.7 ‰ para organismos del zooplancton, que resultan similares a los valores promedio encontrados en las muestras de zooplancton analizadas en el presente estudio.

Los valores de δ^{13} C en las macroalgas variaron entre las especies, ya que los promedios variaron desde -12.9 ± 1.9 ‰ (intervalo de -15.0 a -10.9 ‰) para *U. lactuca* en el primer muestreo hasta -26.3 ± 1.1 ‰ (intervalo de -27.1 a -25.6 ‰) para *C. linum* en el segundo. Incluso la variación también fue detectada en *C. serticularioides*, la única especie que se obtuvo en los dos períodos, pues el promedio en el muestreo de marzo-abril fue 21.0 ± 1.5 ‰ (intervalo de -22.1 a - 19.9 ‰) mientras que en el muestreo de agosto-septiembre fue -24.4 ± 1.4 ‰ (intervalo de -25.4 a -23.4 ‰). En cuanto a los valores de δ^{15} N en las macroalgas,

los promedios variaron desde 11.0 \pm 0.53 ‰ para *G. crispata* hasta 13.4 \pm 2.1 ‰ (intervalo de 11.0 a 15.9 ‰) para *U. lactuca* en el primer muestreo; en el segundo muestreo, éstos variaron desde 8.7 \pm 0.32 ‰ (intervalo de 8.4 a 9.0 ‰) para *G. vermicullophylla* hasta 10.8 \pm 0.21 ‰ (intervalo de 10.6 a 11.0 ‰) para *G. turgida*. Los valores de δ^{13} C en las especies muestreadas tuvieron variaciones amplias tanto en el mismo período, incluidas especies del mismo género; esto posiblemente indique que en la columna de agua se presenta materia orgánica disuelta de diferente fuente, tanto terrestre como marina. Ahora bien, los niveles de δ^{15} N en las macroalgas y los mangles muestran incrementos respecto a los encontrados en el seston (aproximadamente 3 ‰), por lo que aparentemente se ubican en niveles tróficos diferentes y sucesivos. Sin embargo, es claro que los tanto los organismos del fitoplancton y las plantas son organismos autótrofos y que las diferencias en su composición isotópica puede deberse a diferencias propias del metabolismo de estos organismos.

En cuanto a los moluscos bivalvos, los valores promedio de δ^{13} C fueron similares en los dos períodos para C. corteziensis: -21.4 ± 1.5 ‰ (intervalo de -22.6 a -19.8 ‰) en el muestreo de marzo-abril y -22.2 ± 2.4 ‰ (intervalo de -24.6 a -18.6 ‰) en el muestreo de agosto-septiembre. En cambio, *M. strigata* mostró variaciones significativas (p<0.05) entre los muestreos: -25.1 ± 0.8 ‰ (intervalo de -25.7 a -24.4 ‰) en el primer muestreo y -20.5 ± 1.9 ‰ (intervalo de -23.6 a -18.3 %) en el segundo. Los valores promedio de δ^{15} N entre las dos especies fueron similares, con pocas variaciones en los dos muestreos para las dos especies: 8.4 \pm 0.46 ‰ (intervalo de 7.9 a 8.6 ‰) en el muestreo de marzo-abril y 7.9 \pm 2.6 ‰ (intervalo de 6.6 a 10.7 ‰) en el muestreo de agosto-septiembre para C. corteziensis; y para M. strigata fueron 9.5 ± 0.22 ‰ (intervalo de 9.3 a 9.6 ‰) en el muestreo de marzo-abril y 8.5 ± 0.59 ‰ (intervalo de 7.6 a 9.3 ‰) en el muestreo de agosto-septiembre. Estos organismos son filtradores por lo que se alimentan de la materia orgánica disuelta y suspendida. Esto se confirmó con los valores de δ^{13} C, ya que fueron similares a los determinados en el material suspendido y el seston, estableciendo una cadena de flujo de carbono. En un estudio en dos estuarios de Australia, Svensson *et al.* (2007) reportaron valores similares de δ^{13} C

a los del presente trabajo, en los bivalvos *Ketelisia sp.* (-20.1 ‰) y *Tellina sp.* (-20.9 ‰) aunque los valores de δ^{15} N fueron inferiores con promedios de 5.1 ‰ para *Ketelisia sp.* y de 4.9 ‰ para *Tellina sp.* En cambio, Hobson *et al.* (2002) encontraron valores de δ^{15} N entre 8.5 y 11.8 ‰ en moluscos bivalvos de la especie *Astarte sp.*, al estudiar una trama trófica en al ártico. Ahora, en un estudio con moluscos bivalvos en la Bahía Mont Saint Michel en Francia, Riera (2007) encontró que los organismos cultivados tuvieron menor variación en el contenido de δ^{15} N (intervalo de 5.1 a 8.3 ‰) que los organismos silvestres (intervalo de 4.3 a 9.4 ‰) de la misma especie, lo que indica que aún en condiciones similares los organismos tienen utilización preferencial de las partículas de alimentos.

Se obtuvieron muestras de tres especies de crustáceos, dos de camarón y una de jaiba, aunque el camarón café solo se obtuvo durante el muestreo de marzo-abril (Tabla 41). Los promedios de δ^{13} C en el camarón blanco (*L. vannamei*) variaron ligeramente entre los dos períodos de muestreo, con un valor de -17.1 ± 0.61 % (intervalo de -17.3 a -16.8 %) durante el primer muestreo y de -16.0 \pm 0.26 ‰ (intervalo de -16.3 a -15.7 ‰) durante el segundo muestreo. Similarmente, los valores de δ^{15} N variaron ligeramente en los dos muestreos, con un valor promedio de 13.5 ± 0.43 ‰ (intervalo de 13.1 a 13.9 ‰) en el muestreo de marzo-abril y de 13.7 ± 1.1 ‰ (intervalo de 12.2 a 14.8 ‰) en el muestreo de agosto-septiembre. Los valores de δ^{13} C (promedio de -14.4 ± 0.20 ‰, intervalo de -14.6 a -14.3 ‰) y δ^{15} N (promedio de 13.7 ± 0.11 ‰, intervalo de 13.6 a 13.8 ‰) en el camarón café F. californiensis fueron ligeramente mayores a los intervalos detectado en el camarón blanco en los dos períodos. El camarón es omnívoro y consume diferentes organismos bénticos (vegetación y animales pequeños) y también detritus (Hendrickx y Brusca, 2002). En cuanto a la jaiba, los valores de δ^{13} C en el muestreo de marzo-abril (promedio de -18.1 ± 0.63 ‰, intervalo de -18.7 a -17.5 ‰) fueron menores a los detectados en el muestreo de agosto-septiembre (promedio de -13.7 ± 0.49 %, intervalo de -14.2 a -13.1 %); en cambio, los valores de δ^{15} N entre los dos períodos fueron similares, con un promedio determinado en el primer período de 16.2 \pm 1.3 ‰ (intervalo de 15.5 a 17.3 ‰) y de 16.0 \pm 0.26 ‰ (intervalo de 14.9 a 15.1 ‰) en el segundo. Este crustáceo tiene una dieta

alimenticia basada en crustáceos, peces pequeños y una gran variedad de moluscos y algas (Hendrickx y Brusca, 2002), por lo que los valores de δ^{15} N encontrados respecto a las dos especies de camarón son acordes a sus hábitos alimenticios. Ahora, aparentemente, los valores de δ^{15} N ubican a las dos especies de crustáceos en niveles tróficos diferentes, la jaiba por encima del camarón, y ambos por encima de los bivalvos, de las macroalgas y de los mangles, lo cual es acorde a sus hábitos alimenticios. En un estudio en dos estuarios de Australia, Svensson *et al.* (2007) reportaron valores promedio de δ^{13} C de -15.3 ‰ y de δ^{15} N de 7.1 ‰ en el camarón *P. latisculatus*, de δ^{13} C de -12.7 ‰ y de δ^{15} N de 10.1 ‰ en el camarón *Palaemon sp.* y de δ^{13} C de -17.9 ‰ y de δ^{15} N de 6.6 ‰ en el cangrejo *Ovalipes australiensis*; los valores resultan similares para C pero inferiores para N respecto a los determinados en las dos especies de camarón del presente trabajo, mientras que los valores de los dos isótopos del cangrejo fueron inferiores a los encontrados en la jaiba del presente estudio.

También se obtuvieron muestras de 4 especies de peces (*Mugil cephalus*, *Gerres cinereus, Lutjanus argentiventris y Haemulopsis leuciscus*) (Tabla 41). Los valores promedio de δ^{13} C en la lisa (*M. cephalus*) fueron -15.5 ± 0.78 ‰ (intervalo de -16.1 a -14.5 ‰) y -18.8 ± 2.8 ‰ (intervalo de -21.7 a -15.8 ‰) durante los muestreos de marzo-abril y de agosto-septiembre, respectivamente. Los valores promedio de δ^{15} N en este pez durante el primer y segundo muestreo fueron 16.1 ± 0.16 ‰ (intervalo de 16.0 a 16.2 ‰) y 15.3 ± 1.5 ‰ (intervalo de 13.7 a 16.9 ‰), respectivamente. La lisa es un pez detritívoro que consume la materia orgánica de la capa superficial del sedimento (Blanco *et al.*, 2003). Los niveles de δ^{13} C no permiten determinar de manera clara la fuente principal de carbono de la lisa, pues el detritus es una mezcla de muchas fuentes de materia orgánica. Los niveles de δ^{15} N en la lisa aparentemente la ubican en un nivel trófico superior a las macroalgas, los mangles y los bivalvos, pero similar a las dos especies de camarón. Esto posiblemente esté asociado a los hábitos alimenticios bénticos de los camarones y de la lisa.

En cuanto a los niveles de isótopos encontrados en la mojarra (*G. cinereus*), los valores promedio de δ^{13} C fueron -16.3 ± 0.80 ‰ (intervalo de -17.3 a

-15.3 ‰) y -15.4 ± 0.46 ‰ (intervalo de -17.3 a -15.3 ‰) durante los muestreos de marzo-abril y de agosto-septiembre, respectivamente; mientras que los valores promedio de δ^{15} N en este pez durante el primer y segundo muestreo, respectivamente, fueron 16.7 ± 0.63 ‰ (intervalo de 16.0 a 17.4 ‰) y 15.9 ± 1.1 ‰ (intervalo de 14.7 a 17.0 ‰). La mojarra es una especie carnívora que depreda organismos pequeños del bentos como gusanos, almejas, crustáceos e insectos (Austin y Austin, 1971). Aunque no se colectaron otras especies bénticas, estos valores de isótopos estables son acordes a los hábitos alimenticios de la mojarra, dado además de los valores de δ^{13} C, los promedios de δ^{15} N al parecer la ubican en un nivel trófico por encima de las dos especies de camarón.

Respecto a los peces carnívoros depredadores de mayor tamaño, se colectaron organismos de H. leuciscus sólo durante el muestreo de agostoseptiembre (Tabla 41) y sus valores promedio de isótopos estables fueron -14.6 ± 0.61 ‰ (intervalo de -15.2 a -13.9 ‰) para δ^{13} C y de 14.9 ± 1.0 ‰ (intervalo de 13.9 a 16.0 ‰) para δ^{15} N. Este pez tiene hábitos alimenticios carnívoros y se alimenta de crustáceos, pequeños moluscos y poliquetos, llegando a consumir peces pequeños en etapas adultas (McKay y Schneider, 1995). Similarmente a lo observado en la mojarra, los valores de isótopos estables en el roncacho son acordes a sus hábitos alimenticios ya que los valores de δ^{13} C indican como fuente de C a las dos especies de camarón, mientras que los valores de $\delta^{15}N$ aparentemente lo ubican por encima de éstos en la trama trófica. La otra especie de pez carnívoro fue L. argentiventris que se recolectó en los dos períodos de muestreo (ver la Tabla 41), y los valores promedio de δ^{13} C encontrados en los muestreos de marzo-abril y de agosto-septiembre fueron, respectivamente, -17.7 ± 0.62 ‰ (intervalo de -18.4 a -17.0 ‰) y -15.6 ± 0.50 ‰ (intervalo de -16.0 a -15.1 %). Los promedios de δ^{15} N fueron similares entre los dos períodos, siendo 17.0 ± 0.45 % (intervalo de 16.5 a 17.5 %) para el primer muestreo y de 17.3 \pm 0.63 %(intervalo de 16.5 a 18.0 ‰) para el segundo muestreo. Esta especie de pez se alimenta de peces pequeños y de crustáceos, principalmente (Santamaría-Miranda et al., 2005). Similarmente a lo observado en la mojarra y en el roncacho, los valores de isótopos estables en el pargo son acordes sus hábitos alimenticios

ya que los valores de δ^{13} C indican como fuente de C a las dos especies de camarón, mientras que los valores de δ^{15} N lo ubican, al parecer, en el estrato superior de la trama trófica entre los organismos muestreados en el sistema lagunar.

Hobson *et al.* (2002) estudiaron una trama trófica del ártico y encontraron que los valores promedio de δ^{15} N en las especies adultas de peces fueron 14.0 ‰ (bacalao), 14.8 ‰ (raya) y 13.7 ‰ (pez terrón), con lo que se ubicaron en los niveles tróficos 3.6, 3.8 y 3.5, muy cercanos al nivel 4. En un estudio de una trama trófica en dos estuarios de Australia, Svensson *et al.* (2007) encontraron que los peces carnívoros tuvieron los valores promedio de δ^{15} N mayores (intervalo de 12.6 a 13.2 ‰). Asímismo, Carlier *et al.* (2007) encontraron que los peces carnívoros que se alimentan de organismos del bentos y de peces pequeños tuvieron los valores de δ^{15} N más elevados (intervalo de 10.4 a 13.8 ‰), ocupando el nivel trófico 4.

Las tendencias del sedimento, el material particulado y de los organismos colectados en el sistema lagunar Estero de Urías, en cuanto a su contenido de δ^{13} C y de δ^{15} N se observan claramente en la Figura 46. Se analizaron un total de 19 especies de organismos y 3 grupos funcionales (seston, zooplancton compuesto y copépodos), para un total de 72 muestras analizadas. De el análisis de regresión resultó que hubo una correlación significativa (r=0.74, p<0.001) entre los niveles de δ^{13} C y los niveles de δ^{15} N (en ‰), con lo que pueden inferir algunas relaciones entre los diferentes estratos analizados. El material particulado del muestreo de agosto-septiembre pudo tener un aporte continental significativo, a través de los arrastres pluviales, pues el promedio de δ^{13} C fue -27.68 ‰, valores que son característicos de la materia orgánica continental (Riera y Richard, 1996; Carlier *et al.*, 2007). Esto se refleja en los sedimentos, ya que los valores de δ^{13} C en los dos muestreos fueron intermedios entre los detectados en los períodos para la materia orgánica particulada.

Asímismo, los valores promedio de δ^{13} C indican una relación directa entre una parte del material particulado y los mangles, debido a la aportación de estas plantas al detritus. Las macroalgas tuvieron valores amplios de δ^{13} C, siendo



Figura 46. Tendencia de los niveles promedio de δ¹³C (± DE) graficados contra los promedios de δ¹⁵N (± DE) en el sedimento, el material particulado y los organismos recolectados en el sistema lagunar Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa: 1. sedimento; 2. material particulado; 3. fitoplancton; 4. zooplancton; 5. copépodos; 6. macroalgas; 7. mangles; 8. ostión; 9. mejillón; 10. camarón; 11. jaiba; 12. lisa; 13. mojarra; 14. pargo; y 15. roncacho. Las líneas en cada punto representan las desviaciones estándar en cada eje y la línea punteada representa la regresión lineal calculada.

mayores en las recolectadas en el muestreo de marzo-abril. La composición isotópica de C mostró que los mangles y algunas especies de macroalgas (*Ulva lactuca y Ulva intestinalis*) tienen una ruta fisiológica C₄, mientras que las macroalgas *Gracilaria vermicullophylla*, *Chaetomorpha linum y Caulerpa serticularioides* poseen un ruta C₃. Un comportamiento similar en las macroalgas fue reportado por Wang y Yeh (2003), donde reportaron un intervalo de -11.7 a 29.5 ‰ en especies colectadas en las costas de Taiwán.

También se observa una relación entre el promedio de δ^{13} C en el material particulado del muestreo de marzo-abril y el detectado en los dos muestreos en el seston y los organismos filtradores (zooplancton, copépodos, ostión y mejillón). Esto indica que el origen de carbono es marino, lo cual era de esperarse.

Para la reconstrucción de la trama trófica en el sistema lagunar Estero de Urías, se calculó el nivel trófico (NT) de acuerdo a Peterson y Fry (1987) y Hobson y Welch (1992), usando la fórmula:

$$NT = 2 + \left(\frac{\delta^{15}NGT - \delta^{15}NCP}{3.4}\right)$$

donde $\delta^{15}N_{GT}$ es el valor del isótopo en el grupo trófico de interés y $\delta^{15}N_{CP}$ es el valor del isótopo en los consumidores primarios (el promedio de los valores encontrados en las muestras de zooplancton). Dado que algunos niveles fueron calculados con muestras de dos o más especies y que los valores de $\delta^{15}N$ no fueron homogéneos en los consumidores primarios, los niveles tróficos se presentan como intervalos en la Figura 47. En ésta no se incluyeron los datos de sedimentos, dado que el material particulado es la fuente de nutrientes de los organismos. Considerando que los valores de $\delta^{13}C$ encontrados en las macroalgas y los mangles indican que su aportación directa a la cadena alimenticia es baja, por lo que su composición isotópica tampoco aparece en tal figura. Esto no significa que no puedan tener aportes importantes al detritus que está siendo degradado por los microorganismos bentónicos (Riera y Richard, 1996; Darnaude *et al.*, 2004).



Figura 47. Niveles promedio de δ¹³C graficados contra los promedios de δ¹⁵N en el material particulado y los organismos colectados en el sistema lagunar: 1. material particulado; 2. fitoplancton; 3. zooplancton; 4. copépodos; 5. ostión; 6. mejillón; 7. camarón; 8. jaiba; 9. lisa; 10. mojarra; 11. pargo; y 12. roncacho. Las líneas en cada punto representan las desviaciones estándar en cada eje y la línea punteada representa la regresión lineal calculada. Las bandas grises corresponden al nivel trófico teórico calculado de acuerdo a Hobson y Welch (1992).

Se determinaron 3 niveles tróficos entre los organismos recolectados en el sistema lagunar. De acuerdo a éstos, el zooplancton (compuesto y copépodos) ocupa un nivel trófico superior al fitoplancton (seston), con valores de δ^{15} N significativamente diferentes (p<0.05) entre los dos grupos de organismos. Los moluscos bivalvos se ubicaron en el nivel trófico 3, lo que corresponde a sus hábitos alimenticios. Los promedios de δ^{15} N de ambas especies fueron significativamente mayores (p<0.05) a los determinados en el material particulado y el seston. Las dos especies de moluscos no tuvieron diferencia significativa (p>0.05) en los niveles de δ^{13} C respecto a los determinados en el material particulado del muestreo de marzo-abril, ni en los dos períodos en el seston y las diferentes especies. Sin embargo, no se detectaron diferencias significativas en los valores de δ^{15} N de los moluscos bivalvos y del zooplancton (compuesto y copépodos), por lo que posiblemente indique que la aportación directa del zooplancton en la alimentación de los moluscos bivalvos es baja (Riera, 2007).

Las especies de crustáceos recolectadas se ubicaron en niveles tróficos diferentes, pues mientras que la jaiba de los muestreos se ubicó muy cerca del nivel trófico 4, las dos especies de camarón de los dos períodos se ubicaron en el nivel trófico 3 (Figura 47). El promedio global de δ^{15} N en las dos especies de camarón fue significativamente menor (p<0.05) al determinado en la jaiba. Además, como era de esperarse, el promedio de δ^{15} N de la jaiba y las dos especies de camarón fueron significativamente mayores (p<0.05) a los promedios determinados en el zooplancton (compuesto y copépodos) y en el seston. Los niveles de δ^{13} C en los crustáceos fueron mayores a los determinados en el zooplancton, los mangles, las macroalgas y los moluscos bivalvos. Los promedios de este isótopo indican que la fuente de carbono de las dos especies de crustáceos es de origen marino (Carlier et al., 2007). En la Figura 47 se observa un vacío de organismos en el nivel trófico 3 (sólo es ocupado por las dos especies de camarón), en el que posiblemente se ubiquen organismos como los poliquetos, y los juveniles de jaiba y de las diferentes especies de peces, que no fueron colectados en el presente estudio.

Las 4 especies de peces recolectadas en el sistema lagunar durante los dos períodos ocuparon el nivel trófico 4, el más alto determinado en todos los organismos, con los valores de δ^{15} N significativamente mayores (p<0.05) a los determinados en el resto de especies. No se detectaron diferencias significativas (p>0.05) entre los promedios de δ^{15} N entre los peces. Asímismo, no se detectaron diferencias significativas (p>0.05) en los promedios de δ^{13} C entre las 4 especies de peces, pero sus promedios si fueron mayores a los determinados en los mangles, las macroalgas, los moluscos bivalvos y la jaiba. Es claro que la fuente de carbono de los peces está directamente relacionada con los organismos del nivel trófico inferior (moluscos bivalvos y crustáceos).

Las relaciones tróficas y los niveles tróficos descritos en las Figuras 46 y 47, fueron acordes a las asociaciones determinadas en el análisis jerárquico de grupos que se presenta en la Figura 48. Para el agrupamiento entre los diferentes organismos, se utilizó la distancia City-Block-Manhattan, que es un promedio de las diferencias entre los valores de los dos isótopos en cada organismo (StatSoft, 1996), estableciendo las relaciones en función de ambos. Este análisis permitió identificar 6 grupos de organismos (distancia de asociación<5): el grupo 1 incluye al seston (dominando el fitoplancton), el grupo 2 al zooplancton (incluido los copépodos), el grupo 3 a los moluscos bivalvos, el grupo 4 a los mangles y macroalgas, el grupo 5 a los crustáceos y el grupo 6 a los peces. Se establece una relación clara entre los organismos de los grupos 2 y 3 con el seston (grupo 1), dado que el zooplancton es depredador de los organismos del fitoplancton y que los bivalvos se alimentan de partículas disueltas y suspendidas. Pero también hay una relación con los mangles y macroalgas (grupo 4), posiblemente como fuente de nutrientes a la columna de agua a través de detritus. En el grupo 5 (crustáceos), el camarón se relaciona con los grupos anteriores, dado que son consumidores de detritus; mientras que la jaiba se asoció al grupo de los peces, posiblemente debido a que es consumidora de diversos organismos bénticos (Hendrickx y Brusca, 2002). Los peces (grupo 6) se relacionaron directamente con los crustáceos dado que son consumidores directos de estos organismos, mientras que la relación con los otros grupos no fue tan directa. Ahora, se habría



Figura 48. Análisis jerárquico de grupos para lo niveles de δ^{13} C y de δ^{15} N en los organismos recolectados en el sistema lagunar Estero de Urías.

esperado una relación mas estrecha de la lisa con el grupo 4, dado los hábitos alimenticios de este pez y del hecho de que los mangles son generadores de grandes cantidades de detritus en los ecosistemas costeros. Esto puede sugerir que este pez es más selectivo en sus hábitos alimenticios de lo que generalmente se asume.

La acidificación es una etapa clave en la determinación de δ^{13} C, dado que elimina los carbonatos presentes en las muestras, permitiendo la cuantificación exacta del isótopo (DeNiro y Epstein, 1978; Fry, 1988; Hobson y Welch, 1992). Sin embargo, algunos autores han reportado variaciones en el contenido de δ^{15} N debido a este proceso, produciendo resultados confusos (Bunn *et al.*, 1995; Pinnegar y Polunin, 1999), mientras otros reportan un efecto mínimo o nulo (Jacob *et al.*, 2005; Bosley y Wainright, 1999; Carabel *et al.*, 2006). Recientemente, Carlier *et al.* (2007) encontraron que los efectos de la acidificación dependen del tiempo del proceso, que se recomienda no sea mayor a los 30 min, ya que un tiempo prolongado destruye la materia orgánica en las muestras. En el presente estudio, este proceso se realizó durante 3 h, lo cual presumiblemente influenció los resultados de δ^{15} N y muy posiblemente a esto se deban las variaciones tan marcadas en los casos de las macroalgas y los mangles, que no permitieron una ubicación trófica más coherente con la literatura.

Los niveles δ^{15} N en organismos de niveles tróficos sucesivos tienen variaciones entre 2 y 4.2 ‰ (DeNiro y Epstein, 1978; DeNiro y Epstein, 1981; Minagawa y Wada, 1984; Peterson y Fry, 1987). Hobson *et al.* (2002) estudiaron una trama trófica del ártico norte, recolectando muestras desde materia orgánica partículada, algas, zooplancton, invertebrados, peces, mamíferos marinos y aves. Encontraron que algunos peces ocuparon el nivel trófico 2 y que una especie de ave y dos de mamíferos marinos ocuparon el mismo nivel trófico que los peces (nivel trófico 3). Aunque esto fue atribuido a los hábitos alimenticios de las especies, es claro que la predicción trófica de los organismos basada en sus niveles de δ^{15} N es variable y que debe ser considerada en un intervalo (Carlier *et al.*, 2007).

En un estudio en una trama trófica de dos estuarios de Australia, Svensson *et al.* (2007) recolectaron muestras de detritus, meiofauna, macrofauna y peces. Encontraron que en un estuario, un pez tuvo valores de δ^{15} N similares a los encontrados en los crustáceos, mientras que en el otro estuario la misma especie tuvo valores significativamente mayores a los detectados en los crustáceos. Además, los peces detritívoros tuvieron valores de δ^{15} N similares al determinado en el detritus y en los moluscos bivalvos los valores fueron similares al fitoplancton y el detritus. Este comportamiento fue atribuido a la gran variedad de organismos que pueden ser fuente de alimento de los organismos del siguiente nivel trófico, produciendo tramas tróficas complejas, lo que también se refleja en un detritrus más variado. Similarmente, Riera (2007) observó una gran variabilidad en los contenidos de δ^{15} N en moluscos bivalvos cultivados y silvestres, aún en organismos de la misma especie, lo que también fue atribuido a la mezcla de dietas.

Cabana y Rasmussen (1996) estudiaron tramas tróficas de 40 lagos y propusieron que el uso de los valores de δ^{15} N como herramienta de reconstrucción

de las tramas tróficas tiene su mayor limitación en la gran variabilidad de su contenido en los estratos inferiores de las mismas, debido a que el plancton tiene grandes variaciones estacionales debido a sus altas tasas de intercambio de nitrógeno. Además, esta variabilidad también fue relacionada con las actividades antropogénicas, que a través de las descargas de desechos no tratados aportan grandes cantidades de nitrógeno, ya que se encontró una relación significativa entre el aumento de la población y la variabilidad de su contenido. Encontraron, además, que las variaciones pueden llegar a ser proporcionales en los depredadores, independientemente de los niveles tróficos de la trama. Sin embargo, el uso de δ^{15} N como predictor de la trama trófica es una herramienta valiosa ya que no requiere de información taxonómica detallada y se pueden detectar cambios relacionados con los impactos antropogénicos en escalas espaciales y temporales (Minagawa y Wada, 1984; Peterson y Fry, 1987).

8.8. Transferencia de metales en la trama trófica

La bioacumulación es un proceso en el que los organismos marinos incrementan la concentración de un metal respecto a la concentración del mismo en el agua o en el sedimento por todas las vías posibles de exposición (dieta, respiración y dermis), mientras que la biomagnificación es la bioacumulación de un metal en concentraciones mayores a las de su presa en al menos tres niveles tróficos sucesivos (Mackay y Fraser, 2000; Gray, 2002). Los estudios de campo sobre la transferencia de metales en tramas tróficas son escasos, más aún en ecosistemas tropicales y subtropicales donde las tramas son más complejas debido al gran número de especies involucradas (Ruelas-Inzunza y Páez-Osuna, 2007). Entonces, la biotransferencia se refiere a la transferencia de contaminantes a través de las relaciones tróficas alimento fuente-consumidor (Barwick y Maher, 2003). Diversos estudios han reportado la biomagnificación de mercurio (Castilhos y Bidone, 2000; Dietz *et al.*, 2000), selenio (Biddinger y Gloss, 1984), zinc (Timmermans *et al.*, 1989) e hierro (Kádár *et al.*, 2007), aunque otros autores indican que no ocurre la biomagnificación de Fe, Zn, Mn, Cu, Pb, y Cd (Amiard *et*

al., 1980; Szefer, 1991). Ahora, las relaciones tróficas establecidas por el análisis de isótopos estables han sido utilizadas para establecer la transferencia trófica de contaminantes, entre ellos los metales pesados (Cabana y Rasmussen, 1994; Kidd *et al.*, 1995; Hobson *et al.*, 2002).

8.8.1. Metales en los grupos funcionales de organismos

Los organismos recolectados en el sistema lagunar fueron agrupados de acuerdo a sus hábitos alimenticios en autótrofos, zooplancton, detritívoro, omnívoros, filtradores y carnívoros (Tabla 42). Para la transferencia de metales, se consideraron sus niveles en los tejidos completos en los casos del fitoplancton, las macroalgas y el zooplancton, mientras que para los mangles se consideraron las hojas, considerando que el follaje es la fuente principal aportación al detritus (Tam y Yao, 1998). En los filtradores se consideró el tejido blando y en el resto de organismos se consideró el músculo ya que en este tejido se presentan los niveles acumulados como excedentes. Además, el músculo de los peces constituye la mayor masa corporal (Reinfelder *et al.*, 1998; Mackay y Fraser, 2000).

Las concentraciones de los grupos que se obtuvieron en los dos períodos se presentan en la Tabla 42 y el Anexo XII (Figura XII-1) para el muestreo de marzo-abril, y en la Tabla 43 y el Anexo XII (Figura XII-2) para el muestreo de agosto-septiembre. Se presenta un promedio general por grupo funcional de organismos, donde se integró la viariabilidad entre los sitios de muestreo, lo que puede tener un efecto sobre la robustez de las interpretaciones. Las concentraciones de Cd en los grupos tuvieron un comportamiento similar en los dos muestreos, con las promedios significativamente mayores (p<0.05) en los filtradores (promedio de 0.25 μ g/g en el primer muestreo y de 0.27 μ g/g en el segundo), seguido de los autótrofos (promedio de 0.14 μ g/g en el primer muestreo y de 0.10 μ g/g). Sin embargo, en el primer muestreo se detectaron diferencias (p<0.05) en los promedios de los productores primarios respecto a los otros grupos. Dentro de los autótrofos, el fitoplancton fue uno de los que mostró los mayores niveles de Cd, lo

Grupo		Especie(s)	Cadmio	Cobre	Mercurio	Plomo	Zinc
Autótrofos		Promedio	$0.14^{b} \pm 0.10$	$4.2^{b} \pm 2.7$	$0.030^{a} \pm 0.010$	1.9 ^b ± 1.9	$5.64^{ab} \pm 4.73$
		•					0 0 0 7 4
	Fitoplancton	Compuesta	0.25 ± 0.03	2.1 ± 0.35	0.020 ± 0.010	1.7 ± 0.15	3.8 ± 0.74
	Macroalga	U. lactuca	0.14 ± 0.03	7.5 ± 4.0	0.030 ± 0.010	2.0 ± 0.63	7.8 ± 3.8
		U. lobata	0.42 ± 0.01	12.4 ± 0.70	0.040 ± 0.005	1.9 ± 0.12	26.8 ± 0.04
		U. intestinalis	0.12 ± 0.01	8.0 ± 0.01	0.040 ± 0.005	1.4 ± 0.01	12.0 ± 0.28
		G. crispata	0.19 ± 0.06	3.5 ± 0.58	0.020 ± 0.010	1.9 ± 0.87	7.1 ± 0.87
		C. serticularioides	0.12 ± 0.03	8.8 ± 1.6	0.030 ± 0.005	1.6 ± 0.24	13.6 ± 1.2
	Mangle	R. mangle	0.04 ± 0.01	4.2 ± 1.4	0.020 ± 0.010	0.19 ± 0.06	2.9 ± 0.52
	-	L. racemosa	0.03 ± 0.01	2.2 ± 0.51	0.040 ± 0.020	0.19 ± 0.07	3.9 ± 1.1
<u>Computed</u>							
Consumido	res primarios						
	Zooplancton	Compuesta	$0.07^{a} \pm 0.01$	$5.1^{b} \pm 0.84$	$0.030^{a} \pm 0.010$	1.7 ^b ± 0.24	$10.0^{b} \pm 4.5$
Detritívoro:	Lisa	M. cephalus	$0.07^{a} \pm 0.02$	1.1 ^a ± 0.16	$0.030^{a} \pm 0.010$	$1.8^{b} \pm 0.50$	$3.6^{a} \pm 1.6$
Omnívoros		Promedio	$0.08^{a} \pm 0.02$	$30.3^{\circ} \pm 24.5$	$0.11^{\circ} \pm 0.090$	$0.51^{a} \pm 0.33$	30.8 ^c ± 19.4
	Camarón	L. vannamei	0.08 ± 0.02	12.9 ± 2.5	0.040 ± 0.010	0.38 ± 0.07	13.9 ± 0.63
		F. californiensis	0.07 ± 0.01	9.8 ± 0.50	0.060 ± 0.010	0.93 ± 0.09	19.5 ± 0.91
	Jaiba	C. arcuatus	0.08 ± 0.01	71.5 ± 9.7	0.11 ± 0.010	0.26 ± 0.08	55.9 ± 1.9
Filtradores		Promedio	$0.25^{\circ} \pm 0.06$	23.7 ^c ± 17.3	$0.060^{b} \pm 0.030$	$0.64^{a} \pm 0.18$	159 ^d ± 152
	Ostión	C. Corteziensis	0.27 ± 0.08	46.0 ± 6.3	0.060 ± 0.020	0.51 ± 0.14	348 ± 33.5
	Meiillón	M. strigata	0.19 ± 0.01	9.8 ± 0.79	0.050 ± 0.020	0.93 ± 0.09	19.5 ± 0.91
	-, -	5					
Carnívoros		Promedio	$0.06^{a} \pm 0.01$	$1.4^{a} \pm 0.54$	$0.17^{d} \pm 0.10$	$1.8^{b} \pm 0.46$	$5.2^{ab} \pm 2.4$
	Mojorro	G cinereus	0.05 ± 0.01	11 + 0.23	0 080 + 0 020	18+0.26	70 + 1 2
	IVIOJAITA	G. UIIIEIEUS	0.05 ± 0.01	1.1 ± 0.23	0.000 ± 0.020	1.0 ± 0.20	1.3 I I.Z
	Pargo	L. argentiventils	0.05 ± 0.01	1.0 ± 0.01	0.190 ± 0.110	2.2 ± 0.48	5.∠ ± 0.35

Tabla 42. Concentración de metales (μg/g base seca) en los grupos de organismos recolectados durante el muestreo de marzo-abril en el sistema lagunar Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa¹.

Diferente superíndice de los promedios de los metales por columna en cada grupo, indica diferencia significativa (p<0.05).

Grupo		Especie(s)	Cadmio	Cobre	Mercurio	Plomo	Zinc
Autótrofos		Promedio	$0.10^{a} \pm 0.10$	$4.0^{b} \pm 2.39$	$0.020^{a} \pm 0.010$	1.5 ^ª ± 1.8	$4.7^{b} \pm 4.4$
		o <i>i</i>	0.07 0.07	0 5 0 40	0.000 0.040	00.44	0.0.004
	Fitoplancton	Compuesta	0.27 ± 0.07	2.5 ± 0.42	0.030 ± 0.010	2.9 ± 1.4	3.9 ± 0.61
	Macroalga	G. vermicullophylla	0.14 ± 0.04	3.1 ± 0.27	0.030 ± 0.010	4.0 ± 0.71	3.6 ± 0.47
		G. turgida	0.27 ± 0.01	3.1 ± 0.11	0.020 ± 0.005	7.1 ± 0.47	2.6 ± 0.07
		C. linum	0.13 ± 0.02	3.1 ± 0.19	0.060 ± 0.010	6.8 ± 0.09	15.2 ± 0.27
		C. serticularioides	0.16 ± 0.04	3.3 ± 0.19	0.020 ± 0.003	3.3 ± 1.92	6.3 ± 0.23
	Mangle	R. mangle	0.03 ± 0.01	2.7 ± 0.31	0.020 ± 0.010	0.41 ± 0.19	2.0 ± 0.64
	-	L. racemosa	0.04 ± 0.03	4.8 ± 0.23	0.020 ± 0.005	0.31 ± 0.11	2.8 ± 1.0
Consumido	res primarios						
	Zooplancton	Compuesta	$0.10^{a} \pm 0.02$	$6.2^{b} \pm 1.5$	$0.080^{cd} \pm 0.020$	$2.4^{b} \pm 0.85$	13.3 ^c ± 2.8
Detritívoro	Lisa	M. cephalus	$0.09^{a} \pm 0.01$	1.2 ^a ± 0.18	$0.040^{b} \pm 0.005$	$1.4^{a} \pm 0.32$	$2.2^{a} \pm 0.29$
Omnívoros		Promedio	$0.08^{a} \pm 0.02$	23.4 ^d ± 13.8	$0.10^{d} \pm 0.090$	$1.3^{a} \pm 0.10$	27.9 ^d ± 18.6
	Camarón	L. vannamei	0.09 ± 0.01	10.9 ± 0.27	0.030 ± 0.002	1.7 ± 0.09	14.6 ± 0.35
	Jaiba	C. arcuatus	0.08 ± 0.01	34.1 ± 0.98	0.27 ± 0.050	1.1 ± 0.10	48.0 ± 0.68
Filtradores		Promedio	$0.27^{b} \pm 0.04$	16.3 [°] ± 12.8	$0.060^{bc} \pm 0.030$	$1.7^{a} \pm 0.68$	96.7 ^e ± 120
	Ostión	C. Corteziensis	0.27 ± 0.06	33.9 ± 0.98	0.050 ± 0.020	1.8 ± 0.26	264 ± 3.8
	Mejillón	M. strigata	0.27 ± 0.01	5.1 ± 0.54	0.080 ± 0.040	2.5 ± 0.17	9.4 ± 0.25
	,	0					
Carnívoros		Promedio	$0.07^{a} \pm 0.01$	$1.4^{a} \pm 0.43$	0.190 ± 0.080	$1.8^{a} \pm 0.07$	$2.3^{a} \pm 0.24$
	Majorra	Coincroup	0.07 + 0.01	21.020	0.25 + 0.070	12.007	25.022
	iviojarra		0.07 ± 0.01	2.1 ± 0.29	0.25 ± 0.070	1.3 ± 0.07	2.3 ± 0.33
	Pargo	L. argentiventris	0.08 ± 0.01	1.3 ± 0.19	0.23 ± 0.030	1.8 ± 0.06	2.1 ± 0.26
	Roncacho	H. leuciscus	0.08 ± 0.01	1.3 ± 0.20	0.19 ± 0.020	1.7 ± 0.04	1.8 ± 0.13

Tabla 43. Concentración de metales (μg/g base seca) en los grupos de organismos recolectados durante el muestreo de agosto-septiembre en el sistema lagunar Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa¹.

¹ Diferente superíndice de los promedios de los metales por columna en cada grupo, indica diferencia significativa (p<0.05).

cual ha sido previamente reportado en áreas del Golfo de California, relacionado con biomasas fitoplanctónicas y los nutrientes (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1991; 1996; Segovia-Zavala *et al.*, 1998).

En la Figura 46 se observó un flujo energético desde el material particulado y el seston, al zooplancton y a los filtradores. En la Figura 47 se estableció una relación trófica entre el zooplancton y los crustáceos (consumidores primarios), y entre éstos y los peces. Considerando estas relaciones, el zooplancton, el detritívoro y los omnívoros son organismos que poseen mecanismos eficientes de eliminación de Cd, pues no lo acumulan en cantidades significativas respecto a lo encontrado en los autótrofos. En cambio, los organismos filtradores no lo eliminan eficientemente y lo acumulan, debido a sus bajas tasas de eliminación (Wang y Fisher, 1999; Rainbow, 2002; Luoma y Rainbow, 2005), llegando a tener las mayores concentraciones que todos los organismos. Los crustáceos mostraron tener mecanismos de eliminación eficientes de Cd, ya que no lo acumularon en grandes cantidades en el músculo, además de que las concentraciones del metal en ellos organismos fueron mayores en el hepatopáncreas (ver Tablas 27 y 28), órgano que está relacionado con el metabolismo y con mecanismos de desintoxicación de los metales (Rainbow, 1998); este comportamiento es contrario a lo encontrado en otros estudios, donde reportan a varias especies de crustáceos como acumuladores de Cd (Dethlefsen, 1978; Rainbow, 1985; Amiard et al., 1985; Culshaw et al., 2002). Sin embargo, se ha demostrado que la acumulación de metales en los invertebrados es muy variable, aún en las mismas especies y en las mismas condiciones (Rainbow, 2002; Luoma y Rainbow, 2005), asociados a sus ciclos reproductivos y a que muchos metales convergen en rutas metabólicas y de desintoxicación similares (Rainbow, 1998; Luoma y Rainbow, 2005). En los peces tampoco se observó acumulación de Cd en el músculo, por lo que fue eficientemente eliminado, aunque el hígado y las branquias mostraron las mayores concentraciones (ver Tablas 28, 31, 34 y 37).

Respecto al Cu, también tuvo un comportamiento similar entre los grupos de organismos durante los dos períodos, con diferencias significativas (p<0.05) de los autótrofos (promedio de 4.2 μ g/g en el primer muestreo y de 4.0 μ g/g en el

segundo) y el zooplancton (promedio de 5.1 μ g/g en el primer muestreo y de 6.2 μ g/g en el segundo) respecto a los detritívoros (promedio de 1.1 μ g/g en el primer muestreo y de 1.2 µg/g en el segundo) y carnívoros (promedio de 1.40 µg/g en el primer muestreo y de 1.4 µg/g en el segundo), y de los omnívoros (promedio de 30.3 μ g/g en el primer muestreo y de 23.4 μ g/g en el segundo) y filtradores (promedio de 23.7 μ g/g en el primer muestreo y de 16.3 μ g/g en el segundo). Hubo un ligero incremento de los niveles de Cu en el zooplancton respecto a los autótrofos, aunque solo resultó significativo (p<0.05) durante el segundo muestreo. Los promedios de Cu encontrados en los filtradores fueron mayores a los determinados en los autótrofos y en el zooplancton, aunque la acumulación significativamente mayor (p<0.05) se presentó en el ostión. Asímismo, los crustáceos mostraron acumulación de Cu, con diferencias marcadas entre las dos especies, ya que la jaiba acumuló niveles significativamente mayores (p<0.05) a las dos especies de camarón. Coincidentemente con esto, diferentes estudios han demostrado que los invertebrados preferentemente acumulan los metales que utilizarán fisiológicamente para sus funciones (Rainbow, 1993, 1998; Ahearn et al., 2004). Todas las especies de peces mostraron las concentraciones significativamente menores (p<0.05) de Cu respecto al resto de los organismos, en los dos muestreos. La distribución de Cu en los tejidos de estos organismos (Tablas 29, 32, 35 y 38), pueden ser indicativos de que su metabolismo se lleva a cabo en el hígado, y que dado que es un metal esencial, su acumulación en el músculo es baja.

En cuanto al Hg, su comportamiento en los grupos fue distinto en los dos períodos, ya que en el muestreo de marzo-abril los promedios en los autótrofos (0.030 μ g/g), zooplancton (0.030 μ g/g) y detritívoro (0.030 μ g/g) fueron significativamente menores (p<0.05) a los determinados en los omnívoros (0.110 μ g/g), en los carnivoros (0.17 μ g/g) y filtradores (0.060 μ g/g). Durante el muestreo de agosto-septiembre, los promedios en los productores primarios (0.020 μ g/g) fueron significativamente menores (p<0.05) a los determinados en el zooplancton (0.080 μ g/g), en el detritívoro (0.040 μ g/g), en los omnívoros (0.10 μ g/g), en los carnívoros (0.19 μ g/g) y filtradores (0.060 μ g/g). Sin embargo, la mayoría de los

grupos mostraron concentraciones similares en los dos períodos, exceptuando al zooplancton, cuyo promedio en el segundo muestreo fue significativamente mayor (p<0.05) al determinado durante el primero. No se detectaron niveles mayores de Hg en el zooplancton respecto a los autótrofos ni al detritívoro pero los filtradores y omnívoros si tuvieron concentraciones mayores a estos grupos, aunque en éstos últimos la mayor acumulación se observó en la jaiba. A diferencia de los otros metales, las concentraciones significativamente mayores (p<0.05) se determinaron en los peces carnívoros, con los mayores niveles en el pargo. Los niveles encontrados en la jaiba y los peces fueron similares. Esto indica claramente una acumulación de este metal en los estratos superiores de la trama, lo que puede ser significativo debido a la toxicidad de las formas orgánicas de este metal (Mackay y Fraser, 2000; Fitzgerald y Lamborg, 2005). Sin embargo, los niveles determinados están muy por debajo del límite máximo permitido en productos marinos (1.0 μ g/g base seca), establecido en la Norma Oficial Mexicana (NOM-031-SSA, 1993).

El comportamiento del Pb fue distinto en los grupos durante los dos períodos, ya que durante el muestreo de marzo-abril los niveles significativamente menores (p<0.05) se determinaron en los omnívoros (0.51 µg/g) y en los filtradores (0.64 μ g/g), mientras que no hubo diferencias significativas (p>0.05) entre los autótrofos (1.9 μ g/g), el zooplancton (1.7 μ g/g), el detritívoro (1.8 μ g/g) y los carnívoros (1.8 µg/g). En cambio, durante el muestreo de agosto-septiembre, los niveles significativamente mayores (p<0.05) se determinaron en el zooplancton $(2.4 \mu g/g)$ mientras que no hubo diferencias significativas (p>0.05) entre los autótrofos (1.5 µg/g), detritívoro (1.4 µg/g), omnívoros (1.3 µg/g), carnívoros (1.8 $\mu g/g$) y filtradores (1.7 $\mu g/g$). Es decir, las diferencias marcadas de concentración se obtuvieron para los omnívoros (el promedio durante el segundo muestreo fue 2.6 veces mayor a la del primero), los filtradores (el promedio durante el segundo muestreo fue 2.7 veces mayor a la del primero) y en el zooplancton (el promedio durante el segundo muestreo fue 1.4 veces mayor a la del primero). Si se consideran el promedio de Pb disuelto en las aguas durante los dos muestreos $(2.4 \,\mu\text{g/L}, \text{Tabla 20})$, hay una acumulación altamente significativa en los autótrofos.

ya que la concentración fue entre 597 y 782 veces mayor, incluso es más elevada en el fitoplancton y las especies de macroalgas durante el segundo muestreo. Los organismos de los grupos tróficos superiores no mostraron una acumulación elevada de Pb, aún considerando las variaciones temporales observadas en el zooplancton, los omnívoros y los filtradores. Exceptuando al detritívoro (lisa) durante el primer muestreo, los peces mostraron acumular moderadamente al Pb en el músculo, comparado con lo reportado en otras regiones de México (Vázquez *et al.*, 2001). Se sabe que los mecanismos desintoxicación envían el metal a este tejido como un excedente ya que no es esencial, pero se llega a acumular cuando las tasas de eliminación son bajas (Mackay y Fraser, 2000). También se sabe que el Pb sigue rutas metabólicas similares al calcio (Keteles y Fleeger, 2001), por lo que no se descarta su acumulación en los huesos de los peces

Respecto al Zn, durante el muestreo de marzo-abril el promedio en los autótrofos (5.6 µg/g) fue significativamente igual a los determinados en el zooplancton (10.0 $\mu q/q$), el detritívoro (3.6 $\mu q/q$) y los carnívoros (5.2 $\mu q/q$); éstos promedios fueron menores (p<0.05) a los determinados en los omnívoros (30.8 µg/g), mientras que el valor mayor (p<0.05) se determinó en los filtradores (159 μ g/g). Durante el muestreo de agosto-septiembre, el promedio determinado en los autótrofos (4.7 μ g/g) fue significativamente menor (p<0.05) al valor en el zooplancton (13.3 μ g/g), en los omnívoros (27.9 μ g/g) y en los filtradores (96.7 $\mu q/q$), pero mayor (p<0.05) al promedio en el detritívoro (2.2 $\mu q/q$) y en los carnívoros (2.3 µg/g). Es decir, en ambos períodos, los niveles más bajos de Zn fueron determinados en el detritívoro y los carnívoros, y los mayores en los omnívoros y los filtradores, aunque entre estos últimos, el ostión acumuló las concentraciones significativamente mayores (p<0.05) (entre 18 y 28 veces más que el mejillón). El zooplancton tuvo niveles de Zn más elevados que los autótrofos, aunque solo resultó significativo (p<0.05) durante el muestreo de agosto-septiembre. Los filtradores tuvieron concentraciones de Zn mayores a las encontradas en el zooplancton (entre 5.5 y 5.9 veces), mientras que los omnívoros presentaron niveles mayores a los encontrados en los autótrofos (entre 7.3 y 15.9 veces). El Zn mostró las mayores concentraciones de los 5 metales estudiados en

los diferentes organismos. Esto es acorde a lo encontrado en diferentes estudios (Rainbow, 1993, 1998; Wang y Fisher, 1998; Wang, 2002; Ahearn et al., 2004), donde se señala que los organismos marinos tienen altas tasas de acumulación de los metales esenciales. Los organismos filtradores muestran bajas tasas de eliminación de Zn, aún cuando sus concentraciones en el medio disminuyen (Rainbow y Phillips, 1993; Meiller y Bradley, 2002; Wang, 2002). En cambio, las especies de peces con hábitos alimenticios diferentes tuvieron concentraciones de Zn menores a las determinadas en los omnívoros y los filtradores. Los peces carnívoros ocuparon el nivel trófico superior de todos los organismos (Figura 49), por lo que muchas especies se han utilizado como biomonitores de la exposición a metales pesados en diferentes ecosistemas marinos (por ej., Jorgenson y Pedersen, 1994; Vázquez et al., 2001, Chen, 2002; Canli y Atli, 2003; De Souza-Lima et al., 2002; Yilmaz, 2003; Begum et al., 2005; Sankar et al., 2006, Berungi et al., 2007). Sin embargo, en este estudio los niveles acumulados de Zn en el músculo respecto a los otros tejidos (Tablas 29, 32, 35 y 38), tejido que refleja la acumulación neta, fueron bajos, lo que indica que el metal fue regulado en función de sus requerimientos y eliminados eficientemente sus excedentes (Mackay y Fraser, 2000; Wang, 2002). Asímismo, los peces son organismos de mucha movilidad por lo que su dieta es más variada y su exposición a sitios contaminados por tiempos prolongados es menos probable.

8.8.2. Transferencia de metales en la trama trófica

Se construyó un diagrama trófico con las relaciones establecidas con los niveles de isótopos estables y se calcularon los factores de biomagnificación (FBM) para cada especie y los factores de bioconcentración (FBC) en las especies que tienen relación directa con los reservorios abióticos para los 5 metales estudiados. En el caso del agua, se utilizaron las concentraciones totales (suma del metal disuelto y el metal suspendido), dado que ambas fases aportan nutrientes para las diferentes especies y son fuentes potenciales de metales. En el apartado 8.6.2 se presentaron los resultados y discusiones de los FBC para macroalgas y mangles considerando solo la fase disuelta. En el caso de los

sedimentos, se utilizaron las concentraciones biodisponibles, que son la suma de la fracción reactiva y la fracción de piritas. En el Anexo XIII se presentan diagramas detallados donde aparecen las concentraciones, los FBC y los FBM entre las relaciones tróficas establecidas en el sistema lagunar.

Es importante señalar que al evaluar la transferencia de metales en este estudio se partió de las siguientes premisas: (a) sólo se está considerando la fuente alimenticia como vía de incorporación de estos elementos en los organismos; (b) en las relaciones tróficas establecidas con la composición isotópica no se consideró la aportación porcentual de cada fuente en la alimentación; (c) en los organismos de los estratos superiores de la trama trófica, se consideró el músculo para los cálculos de transferencia, considerando que en este tejido se presenta el metal acumulado como excedente y que en muchos casos representa la mayor fracción del peso corporal del organismo; asimismo, no se hizo una estimación porcentual de lo que este tejido representó en el organismo; (d) las fuentes alimenticias de los organismos móviles (crustáceos y peces) no provienen de un punto en particular en el sistema lagunar, por lo que los sitios señalados en el área de estudio (Figura 4) son solo una referencia de donde fueron capturados.

8.8.2.1. Cadmio

En el diagrama trófico de la Figura 49 se muestran los intervalos de los FBM y de FBC calculados para el caso de Cd. Los FBC mayores se determinaron en el ostión (135), el mejillón (115) y el fitoplancton (130), mientras que las macroalgas tuvieron valores <100. En el fitoplancton de algunas regiones del Golfo de California se han encontrado niveles de Cd considerados como altos (Sañudo- Wilhelmy y Flegal, 1991, 1996; Segovia-Zavala *et al.*, 1998), elemento que parece ser tiene un rol en el metabolismo de las especies fitoplanctónicas considerando que tiene un comportamiento como nutriente. En este estudio aparentemente ocurre la biodisminución de Cd desde el fitoplancton al zooplancton (compuesto y copépodos), con un FBM=0.31. Delgadillo-Hinojosa *et al.* (2001) concluyeron que la distribución de Cd disuelto en el Golfo de California



Figura 49. Transferencia trófica de Cd entre los reservorios abióticos y los organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa. Entre paréntesis aparece el valor o intervalo de los FBC y los FBM. es controlada por una combinación de ciclos biológicos, circulación de la termohalina y de procesos de mezclado en la región central. Ahora, los bivalvos tuvieron también FBC elevados y FBM>1 respecto al zooplancton compuesto y a los copépodos (3.38 para ostión y 2.88 para mejillón, en ambos casos), lo que coincide con estudios de laboratorio que indicaron que pueden acumular cantidades significativas de este metal desde el agua y las partículas suspendidas (Wang *et al.*, 1996). Los FBM fueron aproximadamente 1 en las dos especies de bivalvos respecto al fitoplancton (1.04 para ostión y 0.88 para mejillón).

En cambio, los FBM de los crustáceos fueron significativamente menores a 1 (p<0.05) respecto a todas las especies de macroalgas, significativamente mayores respecto a las dos especies de mangles (intervalo de 1.75 a 2.67) y similares a este valor respecto a los organismos del zooplancton (intervalo de 0.88 a 1.00). El FBC de la lisa fue 0.12, lo que indica que posee mecanismos de desintoxicación eficientes para este metal, y que posiblemente su eliminación ocurra en el hígado (ver Tabla 28) (Mackay y Fraser, 2000). Los FBM en las 3 especies de peces carnívoros fueron aproximadamente 1, lo que indica que estos organismos tienen la capacidad para eliminar eficientemente este metal desde el estómago y el hígado (Ver Tablas 31, 34 y 39), a pesar de que ocurran incrementos en la concentración del medio.

Los FBM de Cd significativamente mayores (p<0.05) a 1 ocurrieron en 10 de las 40 relaciones tróficas obtenidas, lo que representó el 25 %. Las concentraciones más bajas de este metal fueron determinadas en las especies de los niveles tróficos superiores. Considerando toda la trama trófica, no hay evidencia de biomagnificación de Cd, y aparentemente ocurre la biodisminución ya que la acumulación solo ocurrió en tres especies de dos niveles tróficos sucesivos. Al graficar la concentración de Cd en los organismos contra el valor de δ^{15} N (Figura 50), el análisis de regresión mostró una disminución significativa (p<0.01) en el contenido de Cd conforme se incrementa el nivel trófico.

Barwick y Maher (2003) estudiaron la biotransferencia y biomagnificación de varios metales, incluido el Cd, en un estuario templado de Australia. Encontraron que la biotransferencia positiva de Cd ocurrió en 5 de las 35 interacciones tróficas



Figura 50. Tendencia del contenido de Cd, al incrementarse el nivel trófico en los organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa.

determinadas, representando el 14.3 %. Similarmente a lo encontrado en este estudio, los FBM>1 se presentaron en dos niveles tróficos inferiores, por lo que tampoco encontraron evidencia de biomagnificación. Sin embargo, Dietz *et al.* (2000) estudiaron la transferencia de Cd en una trama trófica del Ártico como parte de un programa de monitoreo y encontraron que si hubo una transferencia positiva del metal a través de 5 grupos de organismos (intervalo de concentración de 0.1 a 20 µg/g). En un estudio reciente sobre la biotransferencia de metales en una laguna sub-tropical del Golfo de California (Laguna Altata-Ensenada del Pabellón), Ruelas-Inzunza y Páez-Osuna (2007) encontraron que los FBM>1 para Cd ocurrieron en el 64.5 % de las relaciones tróficas determinadas. Los valores más elevados del FBM los reportaron entre el ostión *Crassostrea corteziensis* y la macroalga *Gracilaria sp.* (FBM= 31.3), entre *C. corteziensis* y la especie de fitoplancton *Coscinodiscus centralis* (FBM=26.7), y entre el camarón *Litopenaeus vannamei* y el mangle *Avicennia germinans* (FBM=31.0). Dado que hubo una

transferencia positiva entre tres niveles tróficos, se considero como evidencia de biomagnificación de Cd.

En un estudio de laboratorio donde se estudió la transferencia de Cd en una trama trófica que involucró una especie de fitoplancton, una especie de zooplancton y dos especies de peces, Ruangsomboon y Wongrat (2006) observaron que el fitoplancton acumuló grandes cantidades del metal desde la fase disuelta del agua y que esta fue dependiente de la concentración a la que fue expuesto. Sin embargo, los autores reportaron que no hubo una transferencia positiva de Cd en los tres niveles tróficos, por lo que no ocurrió la biomagnificación del elemento, similarmente a lo encontrado en este estudio.

8.8.2.2. Cobre

El diagrama trófico con los FBC y FBM calculados para Cu se presenta en la Figura 51. El FBC significativamente mayor (p<0.05) se determinó en el ostión (4444), seguido de las especies de Ulva (922), mejillón (833), los copépodos (789), C. serticularioides (667) y zooplancton compuesto (611). Los filtradores acumulan metales tanto de la fase disuelta y de la suspendida del agua como de las partículas pequeñas del sedimento. La concentración biodisponible de Cu en los sedimentos fue inferior a la acumulada en el ostión mientras que en el mejillón mostró una menor acumulación respecto al sedimento. Esto indica que el ostión posee mayor eficiencia de asimilación desde la fuente de alimentación (la fracción de metal incorporada al tejido del organismo después de la absorción intestinal inicial), altas tasas de incorporación desde la fase disuelta y bajas tasas de eliminación. Esto es acorde a diferentes estudios previos (Reinfelder et al., 1997; Wang y Fisher, 1999; Ke y Wang, 2001). Las tasas de incorporación desde las fases disueltas también fueron altas en todas las especies de macroalgas y en los organismos del zooplancton, lo que ha sido documentado en el caso de varias especies del zooplancton (Ritterhoff y Zauke, 1997; Wang y Fisher, 1998; Xu et al., 2001; Chang y Reinfelder, 2002). Los FBM del zooplancton respecto al fitoplancton fueron de 2.33 para el zooplancton compuesto y de 3.01 para los copépodos, lo que se considera valores elevados. La asimilación ha sido



Figura 51. Transferencia trófica de Cu entre los reservorios abióticos y los organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa. Entre paréntesis aparece el valor o intervalo de los FBC y los FBM. ampliamente estudiada en diferentes especies de copépodos (citados en Wang, 2002) y se ha relacionado con la forma en que el metal se encuentra en el citoplasma de las especies de fitoplancton ingeridas. Mientras unos estudios han mostrado que la cantidad de fitoplancton no afecta la asimilación de metales en los copépodos (Wang y Fisher, 1998), otros estudios han demostrado que la asimilación es mayor cuando hay un decremento en la cantidad de alimento (Xu y Wang 2001). Se ha comprobado que la asimilación de Cu es proporcional a su concentración en el medio (Chang y Reinfelder, 2000), lo que es acorde a lo encontrado en este estudio en relación a los altos niveles biodisponibles de este metal (ver Tabla 17). Xu y Wang (2001) encontraron que la asimilación de metales es proporcional al tiempo de residencia intestinal en los copépodos hasta alcanzar un máximo, después de lo cual es independiente del mismo. Los altos niveles de metales en copépodos han sido relacionados con altas concentraciones de metalotioneínas (Barka *et al.*, 2001) y con sus bajas tasas de eliminación (Chang y Reinfelder, 2000, 2002).

Los FBM de los moluscos bivalvos respecto a los organismos planctónicos fueron significativamente (p<0.05) mayores a 1 en la mayoría de los casos (intervalo de 1.06 a 16.9), pero más notoriamente en el ostión (intervalo de 5.63 a 16.9), debido a que posee tasas de eliminación muy bajas (Wang, 2002). Estos resultados también son acordes a la biodisponibilidad de Cu en los sedimentos de los sitios estudiados (ver Tabla 18). Los bivalvos acumulan mayormente metales esenciales, y se ha comprobado que poseen varios mecanismos fisiológicos, que actúan separadamente o simultáneamente, para regular su incorporación como son el tiempo de residencia intestinal y la partición de entre la digestión intestinal y glandular. Sin embargo, el tiempo de residencia intestinal es el mecanismo que domina la incorporación de tales elementos (Decho y Luoma, 1991, 1996; Wang y Fisher, 1999; Ke y Wang, 2001). Los crustáceos también mostraron FBM>1 (p<0.05) respecto a sus posibles fuentes (intervalo de 1.18 a 17), con los valores más elevados en el caso de la jaiba (intervalo de 8.8 a 17), organismo que tiene la dieta más variada (Paul, 1981; Hendrickx et al., 2002). La incorporación de Cu en los crustáceos es vital para sus funciones respiratorias, a través de la

hemocianina, lo que posiblemente reflejen estos niveles elevados (Barwick y Maher, 2003). Los crustáceos son considerados como organismos reguladores de metales esenciales (su concentración corporal se mantiene aproximadamente constante con las variaciones de su exposición), debido a sus eficientes mecanismos de eliminación (Rainbow y Luoma, 2005). Es por ello que estas concentraciones de Cu parecen estar mas relacionadas con su uso fisiológico (Ahearn *et al.*, 2004), ya que sus concentraciones son similares a las reportadas en diversas especies de crustáceos en sitios considerados como no contaminados con metales (Páez-Osuna y Ruíz-Fernández, 1995; Páez-Osuna y Tron-Mayen, 1996; Jop *et al.*, 1997; Barwick y Maher, 2003; Türkmen *et al.*, 2006).

En cuanto a los peces carnívoros, los FBM de Cu respecto a los invertebrados fueron significativamente menores (p<0.05) a 1 (intervalo de 0.02 a 0.16). Solo el pargo y el roncacho mostraron FBM de aproximadamente 1 respecto a la lisa. Estos resultados son acordes a la literatura donde se señala que los metales esenciales son regulados por los peces (Luoma, 1983; Mackay y Fraser, 2000). Considerando la distribución de metales en los diferentes tejidos de peces (Ver Tablas 28, 31, 34 y 37), la regulación de Cu ocurre tanto en las branquias como en el hígado. Además, las concentraciones de Cu determinadas fueron similares a las reportadas en peces de ecosistemas considerados como no contaminados (Denton, y Burdon-Jones, 1986; Barwick y Maher, 2003).

Los FBM de Cu significativamente mayores (p<0.01) a 1 ocurrieron en 28 de las 40 relaciones tróficas obtenidas, lo que representó el 70 %. Similarmente a lo obtenido para Cd, las concentraciones significativamente menores de Cu se observaron en los organismos de los niveles tróficos superiores. Ahora, los niveles tróficos (Figura 47) fueron calculados considerando al zooplancton como base de la trama. Sin embargo, es claro que el fitoplancton ocupa un nivel trófico inferior. Considerando esto, aparentemente existe la biomagnificación de Cu en la trama trófica del sistema lagunar, ya que sus concentraciones aumentaron desde el fitoplancton al zooplancton, desde el zooplancton a los filtradores, y desde el zooplancton a los crustáceos. Es decir, considerando toda la trama trófica aparentemente ocurre una biodisminución de Cu (Figura 52a). Pero si sólo se

considera hasta el nivel trófico 3, aparentemente ocurre la biomagnificación de Cu (p<0.01 por el análisis de regresión) desde el seston (dominado por el fitoplancton) hasta los crustáceos (Figura 52b).

Barwick y Maher (2003) estudiaron la biotransferencia y biomagnificación de Cu en un estuario templado de Australia. La biotransferencia positiva de Cu ocurrió en 11 de las 35 interacciones tróficas determinadas, representando el 31.4 %, la mitad del porcentaje encontrado en este estudio. Reportaron que los FBM>1 se presentaron en organismos de dos niveles tróficos inferiores, por lo que no tuvieron evidencia de biomagnificación en la trama estudiada. Otros estudios previos llegaron a la misma conclusión (Prahalad y Seenayya, 1986; Timmermans et al., 1989). Sin embargo, estudios en comunidades bénticas han mostrado que hay incrementos de Cu desde las presas a los depredadores (Blackmore, 2000; Jeng et al., 2000). Un estudio reciente sobre la transferencia de varios metales, incluido Cu, en un estuario de Vietnam del Sur, se encontró que este metal incrementó sus concentraciones en dos niveles tróficos sucesivos, desde el fitoplancton a los crustáceos (entre 7.29 y 16.6 veces) (Ikemoto et al., 2008). Aunque no se estudiaron los niveles de metales en el zooplancton, los incrementos que se observaron en los crustáceos respecto al fitoplancton hacen suponer que los niveles de Cu en el zooplancton también fueron mayores al observado en el fitoplancton. Asímismo, similarmente a este estudio, las concentraciones más bajas de Cu se detectaron en los peces carnívoros, por que la biomagnificación solo ocurrió en niveles tróficos inferiores. En un estudio sobre transferencia de metales en tramas tróficas de tres ventilas hidrotermales de la codillera central del Atlántico, Colaço et al. (2006) encontraron que hubo evidencia de biomagnificación de Cu en la trama trófica que involucra a los crustáceos. Los resultados de los dos estudios coinciden con lo encontrado en este estudio.

8.8.2.3. Mercurio

Varios de los organismos estudiados mostraron una marcada bioacumulación de Hg. Así, los FBC significativamente mayores respecto al agua se determinaron en la macroalga *C. linum* (18.7), el ostión (18.7), el mejillón (22.0),



Figura 52. Tendencia del contenido de Cu, al incrementarse el nivel trófico en los organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa: a) considerando todos los organismos; y b) considerando hasta los crustáceos.
el zooplancton compuesto (15.3) y los copépodos (32.0). El valor mayor de FBC respecto al sedimento lo mostró la jaiba (1.46), mientras que el resto de organismos mostró valores FBC<0.50, como se puede ver en la Figura 53. La transferencia de Hg desde el fitoplancton fue evidente ya que los FBM>1 ocurrieron en todos los organismos que lo consumen directamente: en el zooplancton compuesto fue de 1.17, en los copépodos de 3.69, en el ostión de 2.15 y en el mejillón de 2.54. Ahora, las dos especies de camarón mostraron FBM>1 en 12 de las 16 interacciones tróficas, que representaron el 75 %. En cambio, la jaiba mostró FBM significativamente mayores a 1 en todas sus interacciones (intervalo 3.39-9.50), lo que también es acorde al FBC determinado en este organismo. Ahora, la acumulación de Hg fue variable en los diferentes tejidos de los crustáceos (ver Tablas 26, 27 y 28), aunque las dos especies de camarón mostraron valores similares en el músculo. Estos organismos poseen una variedad de vías celulares de desintoxicación para disminuir los niveles de metales en circulación, que son depositados en el músculo, pero muestran patrones diferentes aún en especies de la misma familia que se desarrollan en un mismo ecosistema (Rainbow, 1993, 1998; Ahearn et al., 2004). Las concentraciones de Hg en el músculo fueron mayores a las encontradas en el hepatopáncreas y las branquias (ver Tabla 27), lo que posiblemente indique que está siendo enviado a ese tejido por mecanismos de desintoxicación, como se ha observado en diferentes especies (Wang, 2002; Ahearn et al., 2004).

La lisa mostró un FBC de 0.27 y dado que las concentraciones de Hg en los otros tejidos analizados fueron significativamente mayores (p<0.05) a los determinados en el músculo (ver Tabla 28), por lo que parece que cuenta con mecanismos de desintoxicación eficientes. En cuanto a los peces carnívoros, mostraron FBM significativamente mayores a 1 en 8 de 10 relaciones tróficas establecidas, representando el 80 %. Considerando toda la trama trófica, esto ocurrió en 31 de las 40 relaciones tróficas establecidas, lo que representó el 77.5 %. Contrario a lo observado en Cd y Cu, las concentraciones significativamente mayores (p<0.05) de Hg se determinaron en los organismos de niveles tróficos superiores. Considerando a los productores primarios como el nivel trófico inferior,



Figura 53. Transferencia trófica de Hg entre los reservorios abióticos y los organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa. Entre paréntesis aparece el valor o intervalo de los FBC y los FBM. existe la biomagnificación de Hg a través de todos los niveles tróficos estudiados, con incrementos sucesivos en su concentración entre los organismos de los diversos estratos de la trama. Esto se observa claramente en la Figura 54, donde el análisis de regresión mostró una asociación significativa (p<0.01) entre el contenido de Hg y el estrato trófico ocupado en la trama.

En la literatura es frecuente que se reporte la biomagnificación de Hg (por ej. Castilhos y Bidone, 2000; Dietz *et al.*, 2000; Wang, 2002). Grey (2002) hizo una compilación de la literatura entre los años 1970 y 2000, y encontró que sólo este metal era reportado como biomagnificado en diferentes tramas de ecosistemas marinos. Específicamente, algunos estudios mostraron que sólo las formas orgánicas de Hg se biomagnifican en las tramas tróficas (Saouter *et al.*, 1993; Cabana *et al.*, 1994; Hill *et al.*, 1996; Mason *et al.*, 1996; Reinfelder *et al.*, 1998). Sin embargo, en un estudio de laboratorio sobre transferencia de metales en organismos de una trama trófica intermareal rocosa, Blackmore y Wang (2004) encontraron que el Metil-Hg mostró las mayores velocidades de asimilación y que el Hg inorgánico mostró las más bajas. Sin embargo, a pesar de que los potenciales de transferencia fueron marcadamente diferentes entre las dos especies (mayor en la forma orgánica), ambas formas mostraron factores de transferencia mayores a 1.

En un estudio sobre la transferencia de Hg en una trama trófica del Ártico como parte de un programa de monitoreo, Dietz *et al.* (2000) encontraron biomagnificación del metal ya que hubo una transferencia positiva del mismo a través de 5 grupos de organismos, con un intervalo de concentración de 0.02 a 0.13 μ g/g. El potencial de biomagnificación de un metal depende de una alta eficiencia de asimilación y bajas tasas de eliminación (Reinfelder *et al.*, 1998; Wang, 2002), lo cual ocurre con el Hg y ha sido probado tanto en estudios de campo como de laboratorio (Trudel y Rasmussen, 1997; Reinfelder *et al.*, 1998; Wang, 2002).



Figura 54. Tendencia del contenido de Hg, al incrementarse el nivel trófico en los organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa.

8.8.2.4. Plomo

En general, las macroalgas mostraron la acumulación de Pb, con un intervalo del FBC de 190 a 680, tal como se puede observar en la Figura 55. Los FBC de Pb mayores se determinaron en *C. linum* (680) seguido de la *Gracilaria sp.* (280), *C. serticularioides* (250), fitoplancton (250) y zooplancton compuesto (220). Los FBC respecto al sedimento fueron <0.23 (determinado en la lisa), por lo que no hubo una acumulación significativa a pesar de que las concentraciones biodisponibles son consideradas como moderadas. Helland *et al.* (2002) estudiaron las rutas de contaminación del Pb en un estuario de la costa Sureste de Noruega, y encontraron que el metal en solución se asocia a las partículas más finas del sedimento por lo que es altamente biodisponible. También demostraron que la materia orgánica de origen marino tiene mayor capacidad para atrapar el Pb que acarrean los efluentes naturales. Considerando esto y los niveles de Pb biodisponible cuantificados en los sedimentos en el Estero de Urías, se esperaría



Figura 55. Transferencia trófica de Pb entre los reservorios abióticos y los organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa. Entre paréntesis aparece el valor o intervalo de los FBC y los FBM. que los FBC asociados a este reservorio fueran mayores a los valores determinados. En cambio, las macroalgas acumularon cantidades considerables del metal aún cuando los niveles totales en el agua fueron 790 veces menor. Sin embargo, se debe enfatizar que la acumulación de los metales está determinada tanto por factores abióticos como bióticos y que no todos los organismos muestran acumulación cuando son expuestos a niveles relativamente elevadas de los mismos, debido a que poseen mecanismos eficientes de eliminación (Reinfelder *et al.*, 1998; Wang, 2002; Luoma y Rainbow, 2005).

Los FBM no mostraron transferencia positiva de Pb desde el fitoplancton a los organismos que lo consumen (intervalo de 0.44 a 0.88), ni tampoco desde el zooplancton a los filtradores bivalvos (intervalo de 0.50 a 1.0). En cambio, los FBM fueron variables en los crustáceos (intervalo de 0.05 a 3.0), aunque el camarón *F. californiensis* mostró los valores más bajos. La distribución de Pb en los tejidos de camarón blanco (Tabla 26) fue similar entre los tejidos analizados. Se ha reportado que en crustáceos y bivalvos, el Pb confluye en vías bioquímicas comunes a las del calcio (Barwick y Maher, 2003), lo que puede explicar las similitudes en los niveles entre el músculo y el exoesqueleto. En cambio, la jaiba (Tabla 28) mostró patrones de distribución de Pb diferente entre sus tejidos, con los mayores niveles en las branquias, órgano en el que se ha reportado ocurre la mayor incorporación en crustáceos (Mackay y Fraser, 2000).

En cuanto a los peces, aunque la lisa mostró concentraciones similares de Pb que las especies carnívoras, su FBC fue de 0.23 dado que la concentración biodisponible fue significativamente mayor (4.4 veces). Similarmente a lo observado en Cd, Cu y Hg, la lisa tiene mecanismos eficientes de eliminación de Pb, aunque su distribución en los tejidos es similar (Tabla 29). Los FBM de Pb en los peces carnívoros fueron significativamente (p<0.05) mayores a 1 respecto a los crustáceos (intervalo de 1.98 a 5.41).

Considerando la trama trófica completa, hubo transferencia positiva de Pb (FBM significativamente mayor a 1) en 14 de las 40 relaciones tróficas establecidas, lo que representó el 35 %. De las 14 transferencias positivas, 8 se presentaron en los niveles tróficos superiores, lo que correspondió al 57.1 %.

Dado que la transferencia positiva de Pb sólo ocurrió entre dos niveles tróficos superiores, aparentemente no hay evidencia de biomagnificación de este metal en la trama del Estero de Urías. En la Figura 56 se observa una tendencia de que al incrementarse el nivel trófico disminuye en contenido de Pb en los organismos. Si se toma en cuenta la transferencia positiva de las mangles a los crustáceos y de éstos a los peces carnívoros, podría considerarse una biomagnificación del metal. Sin embargo, los niveles de δ^{13} C (Tabla 41) no mostraron una relación directa entre los mangles y los crustáceos (Figuras 47 y 48).

En un estudio sobre la transferencia de metales en una trama trófica de un estuario de Australia, Barwick y Maher (2003) encontraron que sólo 9 relaciones tróficas de las 35 analizadas mostraron una transferencia positiva de Pb, representando el 25.7 %. Este porcentaje es ligeramente menor al encontrado en este estudio. Además, reportaron desviaciones estándar de concentraciones del metal elevadas, por lo que consideraron que algunas de las transferencias positivas fueron producto de dichas variaciones. Con esto concluyeron que no hubo biomagnificación de Pb en la trama trófica estudiada, similarmente a lo obtenido en el presente estudio.

En un estudio sobre la biotransferencia de metales en una laguna sub-tropical del Golfo de California (Laguna Altata-Ensenada del Pabellón), Ruelas-Inzunza y Páez-Osuna (2007) encontraron que los FBM>1 para Pb se presentaron en el 45.2 % de las relaciones tróficas analizadas. Los FBM más elevados los encontraron entre el pelícano *Pelecanus occidentalis* y el camarón *L. vannamei* (FBM=8.4) y entre el pelícano y la lisa *M. cephalus* (FBM=4.2). Además, el 78.6 % de las transferencias positivas ocurrieron en niveles tróficos superiores, pero dado que estas sólo involucraron dos niveles tróficos sucesivos, se considero que no hubo evidencia de biomagnificación del metal. También en el presente estudio la biotransferencia positiva involucró a los niveles tróficos más altos.

Dietz *et al.* (2000) estudiaron la transferencia de varios metales, incluido Pb, en una trama trófica del Ártico como parte de un programa de monitoreo. Encontraron que las concentraciones mayores de Pb se obtuvieron en el mejillón azul (promedio 0.12 μ g/g), mientras que el resto de organismos de los diferentes



Figura 56. Tendencia del contenido de Pb, al incrementarse el nivel trófico en los organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa.

estratos tróficos tuvieron concentraciones similares (intervalo de 0.005 a 0.04 μ g/g). Así, no se observó una transferencia positiva de Pb en los 5 grupos de organismos la trama estudiada, por lo que concluyeron que la biomagnificación del metal no ocurrió.

8.8.2.5. Zinc

El Zn presentó los valores de FBC más elevados que los 4 metales anteriores, como se observa en la Figura 57. Los FBC significativamente mayores(p<0.05) se presenteron en el ostión (75500), seguido de *C. linum* (3800), de los copépodos (3265), del mejillón (3225), del zooplancton compuesto (2825) de *Ulva sp.* (2750) y de *C. serticularioides* (2500). El ostión también presentó el valor de FBC mayor respecto al sedimento (10.4), seguido de la jaiba (1.8), mientras que el resto fueron <0.48. Burton *et al.* (2006) reportaron que la solubilidad del Zn en sedimentos estuarinos aumenta al disminuir los ácidos de sulfuros volátiles y al incrementarse la presencia de piritas. Esto es lo que parece



Figura 57. Transferencia trófica de Zn entre los reservorios abióticos y los organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa. Entre paréntesis aparece el valor o intervalo de los FBC y los FBM. ocurrir en los sedimentos del Estero de Urías, ya que los niveles biodisponibles Zn se consideran moderados y cuando ocurren condiciones óxicas, el metal es liberado y capturado por los organismos. Ahora, los FBC de las macroalgas y el plancton indican que puede haber una rápida transferencia de los metales, posiblemente relacionada con la alta reactividad de las especies de Zn disueltas (Huerta-Díaz y Morse, 1992; Burton *et al.*, 2006), lo que hace que los niveles en el agua se mantengan bajos pero sean acumulados en tales organismos.

Los FBM fueron significativamente (p<0.05) mayores a 1 desde el fitoplancton a los organismos que lo consumen: 3.0 para el zooplancton compuesto, 3.8 para los copépodos, 3.4 para el mejillón y 79.5 para el ostión. Estudios de laboratorio han mostrado que la biomagnificación de Zn en el zooplancton dependerá de la especie, debido a que poseen diferente mecanismos bioquímicos para su metabolización (Wang y Fisher, 1998; Xu et al., 2001), aunque hay muchas posibilidades de que ocurra a bajas velocidades de ingestión(Wang, 2002). La transferencia de Zn desde los organismos del zooplancton fue positiva para el ostión (FBM=26.7 desde el zooplancton compuesto y FBM=20.7 desde los copépodos), pero no para el mejillón (FBM=1.1 desde el zooplancton compuesto y FBM=0.88 desde los copépodos). Diferentes estudios han demostrado el potencial de las diferentes especies de ostión como biomonitores de la exposición al Zn (por ej. Rainbow y Phillips, 1993; Szefer et al., 1998; Ke y Wang, 2001; Soto-Jiménez et al., 2001; O'Connor, 2002; Páez-Osuna et al., 2002; Rebelo et al., 2003; Silva et al., 2003a), debido a que acumulan grandes cantidades del mismo y que tienen la capacidad de reflejar las variaciones en las concentraciones biodisponibles (Ke y Wang, 2001). Incluso, Ke y Wang, (2001) demostraron que el metal es transferido con mayor eficiencia desde el plancton que desde el sedimento y otras partículas suspendidas, aunque también las especies de ostión mostraron tener diferentes estrategias de acumulación a altas concentraciones del metal. Asímismo, otros estudios revelaron que algunas especies de ostión acumulan mayores cantidades de Zn cuando son preexpuestos al metal, lo que no ocurrió con el mejillón y concluyeron que es un organismo regulador de dicho elemento (Blackmore y Wang, 2002), lo que explica las diferencias en los valores FBM determinados en los dos organismos.

Los FBM de Zn de los crustáceos variaron ampliamente respecto a sus posibles fuentes, con los valores significativamente mayores (p<0.05) para la jaiba (intervalo de 0.48 a 20.8), siendo bajos en las dos especies de camarón (intervalo de 0.48 a 5.64). Los patrones de distribución de Zn en los tejidos de los crustáceos mostraron que las mayores concentraciones en las dos especies de camarón fueron en el hepatopáncreas (Tablas 26 y 27), mientras que la jaiba mostró las mayores en el músculo (Tabla 28) Ahearn *et al.* (2004) propusieron que los mecanismos desintoxicación de los crustáceos se activan principalmente en el hepatopáncreas y que cuando las concentraciones rebasan ciertos niveles homeostáticos críticos, los excedentes son enviados a tejidos de reserva para una posterior utilización metabólica pero inmovilizados para reducir su acción tóxica. Sin embargo, estos mecanismos varían entre las especies, la talla y la edad, lo que explica las diferencias encontradas.

En cuanto a los peces, los FBM fueron significativamente menores (p<0.05) a 1 en la mayoría de los casos, con una variación entre 0.03 y 0.50, exceptuando el encontrado entre el pargo y la lisa (FBM=1). Así, no hubo una transferencia positiva del metal en los peces carnívoros. La lisa mostró un FBC bajo (0.12) y considerando el patrón de distribución de Zn en los tejidos de este organismo (Tabla 29), el organismo muestra regulación del metal en todos los órganos. Esta regulación aparentemente fue en proporción a su exposición, como se observó en la variación entre los muestreos en las concentraciones en los mismos.

Los FBM en toda la trama trófica estudiada, mostraron que hubo transferencia positiva (FBM significativamente mayores a 1) en 24 de las 40 relaciones establecidas en el Estero de Urías, lo que representa el 60 %. Considerando toda la trama trófica, hay una tendencia a la biodisminución de Cu (Figura 58a). Sin embargo hubo FBM>1 que involucraron tres niveles tróficos diferentes (p<0.01 por el análisis de regresión) (Figura 58b): desde el fitoplancton hasta los crustáceos. Esto aparentemente indica que el Zn está siendo parcialmente biomagnificado en la trama estudiada, posiblemente debido a que los



Figura 58. Tendencia del contenido de Zn, al incrementarse el nivel trófico en los organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa: a) considerando todos los organismos; y b) considerando hasta los crustáceos.

peces poseen mecanismos de regulación del metal más eficientes que los invertebrados (Mackay y Fraser, 2000).

Barwick y Maher (2003) encontraron que sólo 8 relaciones tróficas de las 35 analizadas mostraron una transferencia positiva de Zn, representando el 22.9 %, al estudiar la transferencia de metales en una trama trófica de un estuario de Australia. Este porcentaje es significativamente menor al encontrado en este estudio. Además, encontraron que las transferencias positivas involucraron los niveles tróficos inferiores, específicamente ocurrieron desde los autótrofos a los detritívoros. Dado que las concentraciones aumentaron en solo dos niveles tróficos sucesivos, concluyeron que no hubo biomagnificación de Zn en la trama trófica estudiada, contrario a lo obtenido en el presente estudio.

En un estudio sobre la biotransferencia de metales en la laguna sub-tropical Altata-Ensenada del Pabellón, del Golfo de California, Ruelas-Inzunza y Páez-Osuna (2007) encontraron que la biotransferencia positiva ocurrió en 18 de las 31 relaciones establecidas, para un porcentaje del 58.1 %. El mayor porcentaje de las transferencias positivas (77.8 %) ocurrieron en los niveles tróficos inferiores e intermedios, donde los organismos filtradores mostraron los mayores valores de FBM (intervalo de 12.1 a 41.8 para el ostión *Crassostrea corteziensis* y de 33.6 a 35.5 para el balano *Balanus eburneus*), similarmente a lo observado en el presente estudio. Sin embargo, no hubo evidencia de biomagnificación de Zn debido a que las tendencias de incrementos en la concentración de metal solo involucraron dos niveles tróficos sucesivos.

Sin embargo otros estudios han mostrado un comportamiento diferente. Amiard *et al.* (1980) compararon los niveles de Cd, Cu, Pb y Zn en organismos de diferentes estratos tróficos de dos tramas, una nerítica y una estuarina, y encontraron que sólo Zn mostró FBM mayores a 1 en los diferentes estratos de las tramas, por lo que fue evidente su biomagnificación. En otro trabajo, Chen *et al.* (2000) estudiaron la transferencia de Zn en organismos de diferentes estratos de la trama trófica de 20 lagos de E.U.A. con diferente grado de contaminación. Encontraron evidencia de biomagnificación de Zn, ya que sus concentraciones aumentaron desde el fitoplancton al zooplankton y desde el zooplancton a los peces. Asímismo, observaron que los niveles de Zn en el zooplancton predijeron los niveles del metal en los peces.

En un estudio sobre la transferencia de metales en organismos de una trama trófica intermareal rocosa, Blackmore y Wang (2004) encontraron que los potenciales de transferencia de Zn fueron muy altos a lo largo de la trama (FBM> 1), por lo que hubo evidencia de biomagnificación del metal. Resultados similares fueron encontrados por Blackmore (2000) en una trama trófica béntica, donde los niveles mayores de Zn fueron detectados en los organismos depredadores.

La dinámica y la complejidad de las tramas tróficas pueden atenuar la transferencia de los metales en los diferentes estratos. Las tramas tróficas complejas muestran mayor variabilidad en los contenidos de metales, debido a que cada grupo de organismos muestran diferentes estrategias de desintoxicación y secuestramiento de estos elementos (Mackay y Fraser, 2000; Rainbow, 2002; Wang, 2002; Luoma y Rainbow, 2005). El factor de biomagnificación de un metal depende de la velocidad de ingestión, la eficiencia de la asimilación y de la tasa de eliminación; los dos primeros factores representan la tasa de incorporación a través de la dieta (Gray, 2002; Mackay y Fraser, 2000; Wang, 2002). Si un organismo es capaz de desarrollar formas insolubles para ligarlos, la posible transferencia a sus depredadores disminuye en un alto porcentaje, lo que hace que la transferencia sea mas dependiente de las especies involucradas y no tanto de los estratos tróficos involucrados (Wang, 2002; Luoma y Rainbow, 2005; Ng et al., 2005). Es claro que la ruta de incorporación juega un rol fundamental en la acumulación de los metales (Wang, 2002; Luoma y Rainbow, 2005), así como el papel fisiológico que cumplen en el organismo (Mackay y Fraser, 2000; Wang, 2002; Luoma y Rainbow, 2005).

En este estudio se establecieron fuentes de carbono probables para los organismos colectados, mientras que los niveles tróficos involucrados entre ellos fueron 4 (considerando al fitoplancton como un nivel trófico base). Sin embargo, se requiere de un análisis de mezcla de hasta 5 posibles fuentes, para estimar los porcentajes que cada una de ellas aporta a la dieta de un organismo determinado. Asimismo, se requiere colectar organismos que no fueron considerados en este

estudio, como los bentónicos y las aves, que permitan completar los niveles tróficos involucrados en el sistema lagunar.

Aún con las limitaciones señaladas al inicio de la sección 8.8.2, se encontraron hallazgos importantes es este estudio: hay una aparente biomagnificación de Cu y Zn, por lo menos parcial, mientras que Cd y Pb mostraron una aparente biodisminución. La biomagnificación de Hg fue clara, considerando que las concentraciones aumentaron consistentemente en todos los estratos de la trama trófica estudiada. Sin embargo, los niveles de Hg en los organismos no son consideradas de riesgo para la salud de los organismos, aún si se considera que el 100% del metal cuantificado sean especies orgánicas del elemento. Pero se requiere de análisis complementarios para saber, en base a una serie de factores (por ejemplo frecuencia, cantidades y proporción de consumo), si hay riesgos potenciales a la salud por el consumo de algunas especies estudiadas que son utilizadas en la dieta humana

Al contemplar el estudio de otros organismos que no fueron considerados en este trabajo, se podrá tener un panorama mas claro sobre la transferencia de los metales en la trama trófica. Es necesario que en estudios posteriores, se consideren los porcentajes que cada posible fuente aporta en cuanto al contenido de metales, para establecer las fuentes principales de incorporación por la dieta. Se deben considerar también, al analizar la distribución de metales en los tejidos de los crustáceos, peces y aves, se estimen los porcentajes que cada órgano representa respecto al total corporal. Esto considerando que en una relación depredador-presa, el organismo es consumido en su totalidad, lo que permitirá establecer qué tanto aporta de un metal cada tejido y si está ocurriendo o no la biomagnificación del mismo

Se requiere de estudios de laboratorio que, en base a lo encontrado en este estudio y de reportes en la literatura, se puedan modelar condiciones y variables de tal manera, que se logre entender con mayor precisión cómo ocurre la transferencia de metales desde reservorios abióticos y através de los diferentes estratos de la trama trófica.

9. CONCLUSIONES

- En los sedimentos superficiales predominaron los limos y las arcillas (sumaron aproximadamente el 90 %). La cantidad de carbono orgánico mostró que hay descargas antropogénicas en el sistema lagunar.
- El orden de las concentraciones totales de metales fue Al>>Zn>>Pb>Cu> Cd>Hg. Las concentraciones de aluminio tuvieron mínimas variaciones en los sitios y el Hg mostró variaciones entre los muestreos en sus concentraciones.
- En análisis de componentes principales mostró una asociación entre Cu, Hg, Pb, Zn y el carbono orgánico. Asímismo, asociaciones entre tales metales con los componentes mas finos del sedimento (limos y arcillas).
- 4) Los elementos normalizados con AI en los sedimentos mostraron un orden en los factores de enriquecimiento (FE) de Cd>>Hg>Pb>Zn>Cu. Aunque todos los metales mostraron FE>1, fue ligero para Cu, moderado para Hg, Pb y Zn, y severo para Cd.
- 5) La distribución de Cd en las fracciones geoquímicas de los sedimentos fue fracción residual≈ fracción de silicatos> fracción reactiva> fracción de piritas. Las concentraciones de Cd en las fracciones no biodisponibles representaron la mayor proporción (aproximadamente el 80%) de las concentraciones totales en las fracciones.
- 6) La distribución de Cu en las fracciones geoquímicas de los sedimentos fue fracción residual> fracción reactiva> fracción de piritas> fracción de silicatos. Las concentraciones de Cu en las fracciones no biodisponibles representaron aproximadamente el 51% de las concentraciones totales en las 4 fracciones.
- 7) La distribución de Hg en las fracciones geoquímicas de los sedimentos fue fracción residual> fracción de piritas> fracción de silicatos> fracción reactiva.
 Las concentraciones de Hg en las fracciones no biodisponibles fueron aproximadamente el 59% de las concentraciones totales en las 4 fracciones.
- 8) La distribución de Pb en las fracciones geoquímicas de los sedimentos fue fracción residual> fracción de silicatos> fracción de piritas> fracción reactiva.

Las concentraciones de Pb en las fracciones no biodisponibles fueron aproximadamente el 84% de las concentraciones totales en las 4 fracciones.

- 9) La distribución de Zn en las fracciones geoquímicas de los sedimentos fue fracción residual> fracción de silicatos> fracción de piritas> fracción reactiva. Las concentraciones de Zn en las fracciones no biodisponibles representaron aproximadamente el 87% de las concentraciones totales en las 4 fracciones.
- El orden de las concentraciones de las fracciones biodisponibles de metales en los sedimentos fue Zn>Cu>Pb>Cd>Hg.
- Los grados de piritización de los 5 metales mostraron que gran parte de su movilización está gobernada por las condiciones anóxicas/óxicas en los sedimentos superficiales, lo que fue más claro para Hg.
- La distribución de metales disueltos en las aguas fue Cu>Pb>Hg>Zn>Cd. No hubo variaciones entre los muestreos en las concentraciones disueltas de los 5 metales analizados.
- 13) La distribución de metales suspendidos en las aguas fue Pb>Cu>Zn>Hg>Cd. Sólo se detectaron variaciones entre los muestreos en las concentraciones suspendidas de Zn, con las mayores concentraciones en el muestreo de agosto-septiembre.
- Las concentraciones totales de los 5 metales analizados en el agua exceden los valores considerados como basales en aguas costeras y oceánicas.
- 15) El orden de las concentraciones de los 5 metales en el plancton fue Zn>Cu>Pb>Cd>Hg. Sólo se detectaron variaciones entre los muestreos en el contenido de Hg en el zooplancton, siendo mayores durante el período de agosto-septiembre.
- 16) Las especies de macroalgas mostraron el siguiente orden en las concentraciones de los 5 metales: Zn>Cu>Pb>Cd>Hg. La única especie muestreada durante los dos períodos (*C. serticularioides*) tuvo variaciones entre éstos para Cu y Zn: las concentraciones de ambos fueron mayores durante el muestreo de marzo-abril.

- 17) El orden de los factores de bioconcentración (FBC) en las macroalgas fue Zn>>Cu>Pb>Cd>Hg. Pueden ser utilizadas como biomonitores de la exposición a los 5 metales, pero reflejan más la exposición a Zn, Cu y Pb.
- 18) Las hojas de las especies de mangles mostraron el siguiente orden en las concentraciones de los 5 metales: Cu>Zn>Pb>Cd>Hg. No se determinaron variaciones entre los muestreos en el contenido de los metales entre las hojas nuevas y las hojas viejas. Las hojas no resultaron ser buenos indicadores de la exposición de los metales analizados.
- 19) La acumulación de metales en el ostión fue Zn>>Cu>Pb>Cd>Hg. Hubo variaciones entre los muestreos en las concentraciones de Pb (las mayores determinadas en el muestreo de agosto-septiembre) y de Zn (las mayores determinadas en el muestreo a marzo-abril). El orden de los FBC fue Zn>>Cu>Cd≈Hg>Pb, por lo que puede ser usado como biomonitor a la exposición a Zn y a Cu.
- 20) El orden de concentración de los metales mejillón fue en el Zn>Cu>Pb>Cd>Hg. Hubo variaciones entre los muestreos en las concentraciones de Pb (las mayores determinadas en el muestreo de agostoseptiembre) y de Zn (las mayores determinadas en el muestreo a marzo-abril). El orden de los FBC fue Hg>Cu≈Zn≈Cd>Pb, por lo que puede se usado como biomonitor a la exposición a Hg.
- 21) La distribución de metales en los tejidos de camarón Litopenaeus vannamei fue hepatopáncreas> exoesqueleto≈ músculo. En cambio, la distribución de metales en los tejidos de camarón Farfantepenaeus californiensis fue hepatopáncreas> músculo> exoesqueleto. El orden de concentración de los metales en las dos especies fue Cu>Zn>Pb>Cd>Hg.
- 22) En la jaiba Callinectes arcuatus los metales tuvieron patrones de distribución diferentes: para Cd fue hepatopáncreas> branquias> músculo; para Cu fue branquias> hepatopáncreas> músculo; para Hg fue músculo> hepatopáncreas≈ branquias; para Pb branquias> músculo> hepatopáncreas; y para Zn músculo> hepatopáncreas> branquias. El orden de concentración en este organismo fue Cu>Zn>Pb>Cd>Hg.

- 23) La lisa *Mugil cephalus* tuvo patrones de distribución diferentes de los metales entre sus tejidos: para Cd fue hígado> estómago≈ músculo> branquias; para Cu y Zn fue hígado> estómago> branquias> músculo; para Hg fue hígado≈ branquias> estómago> músculo; y para Pb músculo> hígado≈ estómago≈ branquias. El orden de concentración de los metales en este organismo fue Cu>Zn>Pb> Hg>Cd. El orden de los FBC por metales en este pez en hígado, estómago y músculo fue Cu> Hg> Zn> Cd> Pb, y en branquias Zn>> Cu> Pb> Hg>Cd. mientras que por tejidos fue branquias>> hígado> estómago> músculo.
- 24) Los patrones de distribución de los metales entre los tejidos de la mojarra Gerres cinereus fue diferente: para Cd fue hígado> estómago> músculo> branquias; para Cu fue hígado≈ estómago> branquias> músculo; para Hg fue hígado> músculo> estómago> branquias; para Pb músculo> hígado≈ estómago≈ branquias; y para Zn hígado> estómago> branquias> músculo. El orden de concentración de los metales en este organismo fue Cu>Zn>Pb>Cd> Hg. El orden de los FBC por metales en este pez en hígado, estómago y músculo fue Zn>Hg>Cu≈Cd>Pb, y en branquias Zn>>Cu>Pb>Hg>Cd. mientras que por tejidos fue branquias>> hígado> estómago> músculo.
- 25) El pargo Latjanus argentiventris tuvo patrones de distribución diferentes de los metales entre sus tejidos: para Cd fue hígado> músculo> branquias> estómago; para Cu fue estómago> hígado> branquias> músculo; para Hg fue músculo> branquias> hígado> estómago; para Pb músculo> hígado≈ estómago≈ branquias; y para Zn hígado> estómago> branquias> músculo. El orden de concentración de los metales en este organismo fue Zn>Cu>Pb>Hg>Cd. El orden de los FBC por metales en este pez en hígado fue Hg>Zn>Cu>Cd>Pb, en estómago Cu>Hg>Zn>Pb>Cd, músculo fue Hg>Pb>Zn> Cd>Cu> y en branquias Zn>>Cu>Pb>Hg>Cd. mientras que por tejidos fue branquias>> músculo> hígado≈ estómago.
- 26) Los patrones de distribución de los metales entre los tejidos del roncacho Haemulopsis leuciscus fue diferente: para Cd fue estómago> hígado≈ músculo≈ branquias; para Cu fue estómago> hígado> branquias> músculo;

para Hg fue músculo> branquias> estómago> hígado; para Pb músculo> estómago> branquias> hígado; y para Zn hígado> estómago≈ branquias> músculo. El orden de concentración de los metales en este organismo fue Zn>Cu>Pb>Hg>Cd. El orden de los FBC por metales en este pez en hígado, estómago y músculo fue Hg> Zn> Cu> Pb> Cd, y en branquias Zn>>Cu>Pb>Hg>Cd. mientras que por tejidos fue branquias>> músculo> estómago> hígado.

- 27) Los valores de δ^{13} C permitieron establecer un flujo energético desde el material particulado al fitoplancton y a través de todos los organismos colectados.
- 28) Se determinó una correlación positiva entre los valores de δ^{13} C y de δ^{15} N de los sedimentos, del material suspendido y de todos los organismos de la trama trófica (δ^{15} N= 0.73 δ^{13} C + 25.0, r=0.74).
- 29) Se estableció una trama trófica de 4 niveles entre los organismos, considerando al fitoplancton como la base de la misma.
- 30) A través del análisis jerárquico por grupos se lograron establecer 6 grupos de organismos en base a su contenido de δ^{13} C y de δ^{15} N, que fueron: autótrofos, zooplancton, detritívoro, omnívoros, filtradores y carnívoros.
- 31) Las concentraciones mayores de Cd se determinaron en los filtradores, seguido de los autótrofos. El resto de los grupos tuvieron concentraciones similares del metal.
- 32) Los omnívoros y los filtradores tuvieron las concentraciones mayores de Cu, seguido de los autótrofos y el zooplancton, y luego el resto de los grupos con concentraciones similares entre si.
- 33) Las mayores concentraciones de Hg se determinaron en los carnívoros, seguido de los omnívoros y luego de los filtradores. Las concentraciones menores se determinaron en los autótrofos, el zooplancton y el detritívoro.
- 34) Todos los grupos mostraron concentraciones de Pb similares entre si.
- 35) Los filtradores mostraron las concentraciones mayores de Zn, seguido de los omnívoros y luego del zooplancton. Las menores concentraciones se determinaron en los autótrofos, el detritívoro y los carnívoros.

- 36) Los factores de biomagnificación (FBM) mayores a 1 de Cd ocurrieron en 10 de las 40 relaciones tróficas obtenidas (25 %). Cd. Hubo una biodisminución de Cd en la trama trófica analizada, ya que la acumulación solo ocurrió en tres especies de dos niveles tróficos sucesivos.
- 37) Se determinaron transferencias positivas (FBM>1) de Cu en 28 de las 40 relaciones tróficas obtenidas (70 %). Se estableció la biomagnificación de Cu en la trama trófica del sistema lagunar, ya que sus concentraciones aumentaron en tres niveles tróficos sucesivos.
- 38) Las transferencias positivas de Hg (FBM>1) ocurrieron en 31 de las 40 relaciones tróficas establecidas (77.5 %). Dado que las concentraciones de este metal aumentaron a través de todos los niveles tróficos, hubo evidencia de biomagnificación en la trama estudiada.
- 39) Los FBM>1 de Pb ocurrieron en 14 de las 40 relaciones tróficas establecidas (35 %). Dado que esto sólo ocurrió entre dos niveles tróficos superiores, no hay evidencia de biomagnificación de este metal en la trama del Estero de Urías.
- 40) Las transferencias positivas de Zn (FBM>1) se presentaron en 24 de las 40 relaciones establecidas (60 %). Estas transferencias involucraron tres niveles tróficos sucesivos, por lo que hubo biomagnificación de Zn en la trama estudiada.

10. RECOMENDACIONES

- Cuantificar otros metales, que por su relevancia ecotoxicológica, complementen la información sobre los niveles y su transferencia en la trama trófica.
- Realizar monitoreos continuos sobre los niveles de metales en reservorios abióticos y en la biota en el sistema lagunar, incluidos sitios con actividades antropogénicas localizadas, abarcando el mayor número de niveles tróficos.
- 3) Realizar un análisis complementario para saber, con base a una serie de factores (como son frecuencia, cantidades y proporción de consumo), si hay riesgos potenciales a la salud por el consumo de algunas especies estudiadas que son utilizadas en la dieta humana.
- 4) Hacer un análisis de mezcla de hasta 5 posibles fuentes, para estimar los porcentajes que cada una de ellas aporta a la dieta de los organismos estudiados. Esto permitiría establecer con mayor claridad las relaciones tróficas y cómo ocurre la transferencia de metales en las mismas.
- 5) Completar los niveles tróficos involucrados en el sistema lagunar, incluyendo organismos que no fueron considerados en este estudio, como son los bentónicos y las aves. Esto permitiría completar la trama trófica y la transferencia de metales en un número mayor de niveles tróficos.
- 6) En el análisis sobre la distribución de metales en los tejidos de algunos organismos (por ejemplo crustáceos, peces y aves), estimar los porcentajes que cada órgano representa respecto al total corporal. Esto considerando que en una relación depredador-presa, el organismo es consumido en su totalidad. Esto permitiría establecer qué tanto aporta de un metal cada tejido y si está ocurriendo o no la biomagnificación del mismo.
- 7) Con base a lo encontrado en este estudio y otros estudios, modelar las condiciones y variables de tal manera, que se logre entender con mayor precisión cómo ocurre la transferencia de metales desde reservorios abióticos y a través de los diferentes estratos de la trama trófica.

11. BIBLIOGRAFÍA

- Abdallah, M.A.M. 2007. Trace element levels in some commercially valuable fish species from coastal waters of Mediterranean Sea, Egypt. *Journal of Marine Systems*. doi:10.1016/j.jmarsys.2007.09.006.
- Agah, H., Leermakers, M., Elskens, M., Reza-Fatemi, M. y Baeyens, W. 2007. Total Mercury and Methyl Mercury Concentrations in Fish from the Persian Gulf and the Caspian Sea. *Water, Air and Soil Pollution*. 181:95-105.
- Ahearn, G.A., Mandal, P.K. y Mandal, A. 2004. Mechanisms of heavy-metal sequestration and detoxification in crustaceans: a review. *Journal of Comparative Physiology B*. 174:439-452.

Algae-Base. 2006. Obtenido en octubre de 2006 del sitio http://www.algaebase.org

- Al-Mohanna, S.Y. y Subrahmanyam, M.N.V. 2001. Flux of heavy metal accumulation in various organs of the intertidal marine blue crab, *Portunus pelagicus* (L.) from the Kuwait coast after the Gulf War. *Environment International* 27:321-326.
- Alonso-Rodríguez, R. 2004. Hidrología y condiciones ambientales que determinan la proliferación de dinoflagelados causantes de marea roja en la Bahía de Mazatlán, Sinaloa, México. Tesis de doctorado. Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, S.C. La Paz, BCS.
- Alonso-Rodríguez, R. 1998. Ocurrencia de mareas rojas y calidad del agua en la zona sur de la bahía de Mazatlán, Sinaloa, México. *Tesis de Maestría*, UACPyP-CCH-ICMyL, UNAM, México. 165 p.
- Amiard, J.C., Amiard-Triquet, C., Metayer, C., Marchand, J. y Ferre, R. 1980. Study on the transfer of Cd, Pb, Cu and Zn in neritic and estuarine trophic chains. I. The inner estuary of the Loire (France) in the summer of 1978. *Water Research*. 14:665-673.
- Amiard, J.C., Amiard-Triquet, C. y Métayer, C. 1985. Experimental study of bioaccumulation, toxicity and regulation of some trace metals in various estuarine and coastal organisms. *Symposium Biologica Hungarica*. 29:313-323.
- Amezcua-Linares, F. 1996. Peces demersales de la plataforma continental del Pacífico central de México. *ICMYL- UNAM*. México DF. 184 p.
- Anderson, N. 1997. An early warning system for the health of the oceans. *Oceanography* 10, 14-23.
- Anónimo, 2002. Plan Municipal de Desarrollo 2002-2004. http://dif.mazatlan.gob.mx/gobierno/pmd2002.pdf
- Austin, H. y Austin, S. 1971. The feeding habits of some juvenile marine fishes from the mangroves in western Puerto Rico. *Caribbean Journal of Science*. 11(3-4):171-178.
- Balcom, P.H., Fitzgerald, W.F., Vandal, G.M., Lamborg, C.L., Rolfhus, K.R., Langer, C.S. y Hammerschmidt, C.R. 2004. Mercury sources and cycling in the Connecticut River and Long Island Sound. *Marine Chemistry*. 90:53-74.
- Balls, P.W., Hull, S., Miller, B.S., Pirie, J.M. y Proctor, W. 1997. Trace metals in Scottish estuarine and coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin*. 34:42-50.

- Barka, S., Pavillon, J.F. y Amiard, J.C. 2001. Influence of different essential and non-essential metals on MTLP levels in the copepod *Tigriopus brevicornis*. *Comparative Biocheminstry Physiology C*. 128:479-493.
- Barranco-Ramírez, J.E. 2000. Variación espacio y temporal de la comunidad de copépodos planctónicos en relación con las condiciones ambientales en el estero Urías (1998-1999) Mazatlán, Sinaloa. México. Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias. UNAM.
- Barwick, M. y Maher, W. 2003. Biotransference and biomagnification os selenium, copper, cadmium, zinc, arsenic and lead in a temperate seagrass ecosystem from Lake Macquarie Estuary, NSW, Australia. *Marine Environmental Research*. 56:471-502.
- Begum, A., Nurul Amin, Md., Kaneco, S., Ohta, K. 2005. Selected elemental composition of the muscle tissue of three species of fish, Tilapia nilotica, Cirrhina mrigala and Clarius batrachus, from the fresh water Dhanmondi Lake in Bangladesh. *Food Chemistry*. 93:439-443.
- Bellucci, L.G., Frignani, M., Paolucci, D. y Ravanelli, M. 2002. Distribution of heavy metals in sediments of the Venice Lagoon: the role of the industrial area. The Science of the Total Environment. 295:35-49.
- Benoit, J.M., Gilmour, C.C., Mason, R.P. y Heyes, A. 1999. Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters. *Environmental Science and Technology*. 33:951-957.
- Bervoets, L. y Blus, R. 2003. Metal concentrations in water, sediment and gudgeon (Gobio gobio) from a pollution gradient: relationship with a condition factor. *Environmental Pollution*. 126:9-19.
- Bianchini, A. y Wood, C.M. 2003. Mechanism of acute silver toxicity in *Daphnia* magna. Environmental Toxicology Chemistry. 22:1361-1367.
- Bianchini, A., Playle,R.C., Wood, Č.M. y Walsh, P.J. 2005. Mechanism of acute silver toxicity in marine invertebrates. *Aquatic Toxicology*. 72:67-82.
- Bickert, T. 2006. Influence of geochemical processes on stable isotope distribution in marine sediments. En *Marine Geochemistry*, Shultz H.D. y Zabel M. (Eds.). Springer, New York. pp 339-370.
- Biddinger, G.R. y Gloss, S.G. 1984. The importance of trophic transfer in the bioaccumulation of chemical contaminants in aquatic ecosystems. Residue Reviews. 9:104-145.
- Birch, G.F. y Snowdon, R.T. 2004. The use of size-normalisation techniques in interpretation of soil contaminant distributions. *Water, Air, and Soil Pollution*. 157: 1-12.
- Birungi, Z., Masola, B., Zaranyika, M.F., Naigaga, I. y Marshall, B. 2007. Active biomonitoring of trace heavy metals using fish (*Oreochromis niloticus*) as bioindicator species. The case of Nakivubo wetland along Lake Victoria. *Physics and Chemistry of the Earth*. 32:1350-1358.
- Blackmore, G. 2000. Field evidence of metal transfer from invertebrates prey to an intertidial predator, *Thais clavigera* (Gastropoda: Muricidae). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 51:127-139.
- Blackmore, G. y Wang, W.X. 2002. Uptake and efflux of Cd and Zn by the green mussel Perna viridis after metal preexposure. Environmental Science and Technology. 36:989-995.

- Blackmore, G.y Wang, W.X. 2004. The transfer of cadmium, mercury, methylmercury, and zinc in an intertidal rocky shore food chain. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. 307:91-110.
- Blanco, S., Romo, S. Villena, M.J. y Martínez, S. 2003. Fish communities and food web interactions in some shallow Mediterranean lakes. *Hidrobiología*. 506-509:473-480.
- Boisson, F. Cotret, O., Teyssi, J.L., El-Barade, M. y Fowler, S.W. 2003. Relative importance of dissolved and food pathways for lead contamination in shrimp. *Marine Pollution Bulletin*. 46:1549-1557.
- Bosley, K.L. y Wainright, S.C. 1999. Effects of preservatives and acidification on the stable isotope ratios (¹⁵N:¹⁴N, ¹³C:¹²C) of two species of marine animals. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 56:2181-2185.
- Bu-Olayan, A.H., Al-Hassan, R. y Thomas, B.V. 2001. Trace metal toxicity to phytoplankton of Kuwait coastal waters. *Ecotoxicology*. 10:185-189.
- Brand, L. E., Sunda, W. G. y Guillard, R. R. L. 1983. Limitation of marine phytoplankton reproductive rates by zinc, manganese, and iron. *Limnology and Oceanography*. 28:1182-1198.
- Bravo-Sanchez, L.R., Ruiz-Encinas, J., Fidalgo-Martinez, J.I. y Sanz-Medel, A. 2004. Mercury speciation analysis in sea water by solid phase microextractiongas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry using ethyland propylderivatization. Matrix effects evaluation. *Spectrochimica Acta Part B*. 59:59-66.
- Bremner, I. 1987. Involvement of metallothionein in the hepatic metabolism of cooper. Journal of Nutrition. 117:19-24.
- Brouwer, A., Murk, A.J. y Koeman, J.H. 1990. Biochemical and physiological approaches in ecotoxicology. *Functional Ecology*, 4: 275-281.
- Brusca, R.C. 1980. Common intertidial invertebrates of the Gulf of California. The University of Arizona Press. 2^a Ed, pp 513.
- Bryan, G.W. y Langston, W.J. 1992. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution*. 76:89-131.
- Buat-Menard, P. y Chesselet, R. 1979. Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth Planetary Sciences Letters*. 42:399-411.
- Bunn, S.E., Loneragan, N.R. y Kempster, M.A. 1995. Effects of acid washing on stable isotope ratios of C and N in penaeid shrimp and seagrass: Implications for food-web studies using multiple stable isotopes. *Limnology and Oceanography*. 40:622-625.
- Burdige, D.J. 2006. Isotope geochemistry. En *Geochemistry of Marine Sediments*. Princeton University Press. New Jersey. pp 27-45.
- Burton, E.D., Bush, R.T. y Sullivan, L.A. 2006. Fractionation and extractability of sulfur, iron and trace elements in sulfidic sediments. *Chemosphere*. 64:1421-1428.
- Cabana, G. y Rasmussen, J.B. 1994. Modelling food chain structure and contaminant bioaccumulation using stable nitrogen isotopes. *Nature*. 372:255-257.

- Cabana, G., Tremblay, A., Kalff, J. y Rasmussen, J.B. 1994. Pelagic food chain structure in Ontario lakes: A determinant of mercury levels in lake trout (Salvelinus namaycush). *Canadian Journal of Fishery and Aquatic Science*. 51:381-389.
- Cabana, G. y Rasmussen, J.B. 1996. Comparison of aquatic food chains using nitrogen isotopes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 93:10844-10847.
- Campanella, L., Conti, M.E., Cubadda, F. y Sucapane C. 2001. Trace metals in seagrass, algae and molluscs from an uncontaminated area in the Mediterranean. *Environmental Pollution*. 111:117-126.
- Canli, M. y Atli, G. 2003. The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. *Environmental Pollution*. 121:129-136.
- Cantillo, A. 1998. Comparison of results of mussel watch programs of the United States and France with worldwide mussel watch studies. *Marine Pollution Bulletin*. 36(9):712-717.
- Caplat, C., Texier, H., Barillier, D. y Lelievre, C. 2005. Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: The case of Port-en-Bessin. *Marine Pollution Bulletin.* 50:504-511.
- Capo, J.A., Mandal, P.K., Eyyunni, S. y Ahearn, G.A. 2005. ⁶⁵Zn²⁺ transport by lobster hepato-pancreatic baso-lateral membrane vesicles. Journal of Comparative Physiology B.175:13-20.
- Carabel, S., Godinez-Dominguez, E., Verisimo, P., Fernandez, L. y Freire, J. 2006. An assessment of sample processing methods for stable isotope analyses of marine food webs. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. 336: 254-261.
- Cardoso Mohedano, J.G. 2004. Impacto de la descarga de efluentes de los estanques de cultivo de camarón en un complejo lagunar (Estero de Urías, Mazatlan, Sinaloa, México) con y sin influencia del dragado. Tesis Maestría (Maestría en Ciencias del Mar y Limnología)-UNAM. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. pp 163.
- Carlier, A., Riera, P., Amouroux, J.M., Bodiou, J.Y. y Grémare, A. 2007. Benthic trophic network in the Bay of Banyuls-sur-Mer (northwest Mediterranean, France): An assessment based on stable carbon and nitrogen isotopes analysis. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 72:1-15.
- Carreón-Martínez, L.B., Huerta-Diaz, M.A., Nava-López, C. y Siqueiros-Valencia A. 2001. Mercury and silver concentrations in sediments from the port of Ensenada, Baja California, Mexico. *Marine Pullution Bulletin*. 42(5):415-418.
- Carreón-Martínez, L.B., Huerta-Diaz, M.A., Nava-López, C. y Siqueiros-Valencia A. 2002. Levels of reactive mercury and silver in sediments from the port of Ensenada, Baja California, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 68:138-147.
- Castilhos, Z.C. y Bidone, E.D. 2000. Hg biomagnification in the ichthyofauna of the Tapajós river region, Amazonia, Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 64:693-700.

- Çelo V., Babi, D., Baraj, B. y Çullaj, A. 1999. An assessment of heavymetal pollution in the sediments along the albanian coast. *Water, Air, and Soil Pollution*. 111:235-250.
- Chang, L.W. 1996. Toxicology of metals. CRC Lewis Publishers, Boca Raton, Fla. 1198 p.
- Chang, S.I.I. y Reinfelder, J.R. 2000. Bioaccumulation, subcellular distribution, and trophic transfer of copper in a coastal marine diatom. *Environmental Science and Technology*. 34:4931-4935.
- Chang, S.I.I. y Reinfelder, J.R. 2002. Relative importance of dissolved versus trophic bioaccumulation of copper in marine copepods. *Marine Ecology Progress Series*. 231:179-186.
- Chapman, P.M. 2002. Integrating toxicology and ecology: putting the "eco" into ecotoxicology. *Marine Pollution Bulletin*. 44:7-15.
- Charlotte, J.A. 1991. Biología Celular. Grupo Editorial Iberoamérica. México. p. 136-152.
- Chase, M.E., Jones, S.H., Hennigar, P., Sowles, J., Harding, G.C.H., Kreeman, K., Wells, P.G., Krahforst, C., Coombs, K., Crawford, R., Pederson, J. y Taylor, D. 2001. Gulfwatch: Monitoring spatial and temporal patterns, of traces metal and organic contaminants in the Gulf of Maine 1991–1997 with the blue mussel, *Mytilus edulis* L.. *Marine Pollution Bulletin*. 42(6):491-505.
- Chen, C.Y., Stemberger, R.S., Klaue, B., Blum, J.D., Pickhardt, P.C. y Folt, C.L. 2000. Accumulation of heavy metals in food web components across a gradient of lakes. *Limnology and Oceanography*. 45:1525-1536.
- Chen, M.H. 2002. Baseline metal concentrations in sediments and fish, and the determination of bioindicators in the subtropical Chi-ku Lagoon, S.W. Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*. 44:703-714.
- Chen, X.Y., Tsang, E.P.K. y Chan, A.L.W. 2003. Heavy metal contents in sediments, mangroves and bivalves from Ting Kok, Hong Kong. China Environmental Science. 23:480-484.
- Chen, C.W., Kao, C.M., Chen, C.F. y Dong, C.D. 2007. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Chemosphere.* 66:1431-1440.
- Cherian, M.G. 1989. Metallothionein in mineral metabolism and mammalian development. En *Metabolism and Trace Minerals in Human Disease*, Cap. 31, Abulla M (Ed.). Smith-Gordon Press. USA. pp 203-209.
- Ching, E.W.K., Siu, W.H.L., Lam, P.K.S., Xu, L., Zhang, Y., Richardson, B.J. y Wu, R.S.S. 2001. DNA adduct formation and DNA strand breaks in green-lipped mussels (*Perna viridis*) exposed to benzo[a]pyrene: dose and time dependent relationships. *Marine Pollution Bulletin*. 42:603-610.
- Chou, C.L., Haya, K., Paon, L.A., Burridge, L. y Moffatt, J.D. 2002. Aquaculturerelated trace metals in sediments and lobsters and relevance to environmental monitoring program rating for near-field effects. *Marine Pollution Bulletin*. 44:1259-1268.
- Clark, M.W., Davies-McConchie, U, F., McConchie, D. y Birch, G.F. 2000. Selective chemical extraction and grainsize normalisation for environmental assessment of anoxic sediments: validation of an integrated procedure. *The Science of the Total Environment*. 258:149-170.

- Coale, K. H., Fitzwater, S. E., Gordon, R. M., Johnson, K. S. y Barber, R. T. 1996. Control of community growth and export production by upwelled iron in the equatorial Pacific Ocean. *Nature*. 379:621-634.
- Cobbet, C.S. 2000. Phytochelatins and their roles in heavy metal detoxification. *Plant Physiology*. 123(3):825-832.
- Cochran, J.K., Hirschberg, D.J., Wang, J. y Dere, C. 1998. Atmospheric deposition of metals to coastal waters (Long Island Sound, New York USA): evidence from saltmarsh deposits. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 46:503-522.
- Coelho, J.P., Pereira, M.E., Duarte, A. y Pardal, M.A. 2005. Macroalgae response to a mercury contamination gradient in a temperate coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 65:492-500.
- Colaço, A., Bustamante, P., Fouquet, Y., Sarradin, P.M. y Serrão-Santos R. 2006. Bioaccumulation of Hg, Cu, and Zn in the Azores triple junction hydrothermal vent fields food web. *Chemosphere*. 65:2260-2267.
- Collier, R. y Edmond, J. 1984. The trace element geochemistry of marine biogenic particulate matter. *Progress in Oceanography*. 13: 113-119.
- Cortés-Altamirano, R. y Pastén-Miranda, N. 1985. Composición, abundancia y distribución del fitoplancton del estero de Urías, Sin. México. IV Período de Invierno. Revista Latinoamericana de Microbiología, 27: 123-133.
- Cossa, D., Cotté-Krief, M.H., Robert P. Mason, R.P. y Bretaudeau-Sanjuan, J. Total mercury in the water column near the shelf edge of the European continental margin. 2004. *Marine Chemistry*. 90:21-29.
- Culshaw, C., Newton, L.C., Weir, I., y Bird, D.J. 2002. Concentrations of Cd, Zn and Cu in sediments and brown shrimp (*Crangon crangon L.*) from the Severn Estuary and Bristol Channel, UK. *Marine Environmental Research*. 54:331-334.
- CWQG. 1999. Canadian Water Quility Guidelines (and updates). Task Force on the Water Quality Guidelines of the Canada Council of Resource and Environments Minister. Ottawa ON, Canada.
- Darnaude, A.M., Salen-Picard, C., Polunin, N.V. y Harmelin Vivien, M.L. 2004. Trophodynamic linkage between river runoff and coastal fishery yield elucidated by stable isotope data in the Gulf of Lions (NW Mediterranean). *Oecologia*. 138: 325-332.
- Darnell, J., Harvey, L. y Baltimore, D. 1988. Biología celular y molecular. Editorial Labor. Barcelona, España. p. 615-664.
- Daskalakis, K.D. y O'Connor, T.P. 1995. Normalisation and elemental sediment contamination in coastal United States. *Environmental Science and Technology*. 29:470-477.
- Decho, A.W. y Luoma, S.N. 1991. Time-courses in the retention of food material in the bivalves *Potamocorbula amurensis* and *Macoma balthica*: significance to the absorption of carbon and chromium. *Marine Ecology Progress Series*. 78:303-314.
- Decho, A.W. y Luoma, S.N. 1996. Flexible digestive strategies and trace metal assimilation in marine bivalves. *Limnology Oceanography*. 41:568-572.
- Defew, L.H., Mair, J.M., Guzman, H.M., 2005. An assessment of metal contamination in mangrove sediments and leaves from Punta Mala Bay, Pacific Panama. *Marine Pollution Bulletin*. 50:547-552.

- Denton, G., y Burdon-Jones, C. 1986. Trace metals in fish from the Great Barrier Reef. *Marine Pollution Bulletin*. 17:201-209.
- Depledge, M.H., Forbes, T.L. y Forbes, V.E. 1993. Evaluation of cadmium, copper, zinc, and iron concentrations and tissue distributions in the benthic crab, *Dorippe granulate* (De Haan, 1841) from Tolo Harbor, Hong Kong. *Environmental Pollution*. 81:15-19.
- Dethlefsen, V. 1978. Uptake, retention and loss of cadmium by brown shrimp *Crangon crangon. Meeresforschung.* 26:137-152.
- De Marco, S.G., Botté, S.E. y Marcovecchio, J.E. 2006. Mercury distribution in abiotic and biological compartments within several estuarine systems from Argentina: 1980-2005 period. *Chemosphere*. 65:213-223.
- DeNiro, M. J. y Epstein, S. 1978. Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 42: 495-506.
- De Souza-Lima, R.G., Gerson-Araújo, F., Farias-Maia, M., y Da Silveira-Braz, A.S. 2002. Evaluation of heavy metals in fish of the Sepetiba and Ilha Grande Bays, Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Research A*. 89:171-179.
- Diccionario de Terminología Médica. 1999. Obtenido del sitio www.iqb.es/ handbook/fisio/indice1.htm.
- Dietz, R., Riget, F., Cleeman, M., Aarkrog, A., Johansen, P. y Hansen, J.C. 2000. Comparison of contaminants from different trophic levels and ecosystems. *The Science of the Total Environment*. 245:221-231.
- Drava, G., Capelli, R., Minganti, V., De Pellegrini, R., Orsi-Relini, L. e Ivaldi, M. 2004. Trace elements in the muscle of red shrimp *Aristeus antennatus* (Risso, 1816) (Crustacea, Decapoda) from Ligurian Sea (NW Mediterranean): variations related to the reproductive cycle. *Science of the Total Environment*. 321:87-92.
- ECOFRAM. 1999. ECOFRAM Aquatic and Terrestial Final Drafts Reports. *United States Environmental Protection Agency*. www.epa.gov/oppefed1/ecorisk/ index.htm.
- El-Moselhy, K.M. y Gabal, M.N. 2004. Trace metals in water, sediments and marine organisms from the northern part of the Gulf of Suez, Red Sea. *Journal of Marine Systems*. 46:39-46.
- Fang, T.H. y Hong, E. 1999. Mechanisms Infuencing the spatial distribution of trace metals in surficial sediments of the south-western Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*. 38(11):1026-1037.
- Fernandes, C., Fontaínhas-Fernandes, A., Peixoto, F. y Salgado, M.A. 2007. Bioaccumulation of heavy metals in *Liza saliens* from the Esmoriz–Paramos coastal lagoon, Portugal. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 66: 426-431.
- Fish-Base. 2007. Obtenido en febrero de 2007 del sitio http://filaman.ifm-geomar.de/search.php
- Fisher, N. S. y Reinfelder, J. R. 1995. The trophic transfer of metals in marine systems. En *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*, A. Tessier & D. R. Turner (Eds.),. Chichester, John Wiley & Sons, p 363-406.
- Fisher, N.S., Stupakoff, I., Sañudo-Wilhelmy, S., Wang, W.X., Teyssié, J.L., Fowler, S.W. y Crusius, J. 2000. Trace metals in marine copepods: a field test

of a bioaccumulation model coupled to laboratory uptake kinetics data. Marine Ecology Progress Series. 194:211-218.

- Fitzgerald, W.F. y Lamborg, C.H. 2005. Geochemistry of mercury in environment. En Environmental Geochemistry, (Sherwood Lollar Ed.), Vol 9. Treatise of Geochemistry, (Holland H.D. & Turekian, K.K. Eds.). Elsevier-Pergamon, Oxford. pp 108-148.
- Flik, G. y Haond, C. 2000. Na⁺ and Ca²⁺ pumps in the gills, epipodites and brachiostegites of the European lobster *Homarus gammarus*: effects of dilute sea water. *Journal of Experimental Biology*. 203:213-220.
- Flik, G., Verbost, P.M. y Atsma, W. 1994. Calcium transport in gill plasma membranes of the crab *Carcinus maenas*: evidence for carriers driven by ATP and a Na+ gradient. *Journal of Experimental Biology*. 195:109-122.
- Florence, T. M. 1982. The speciation of trace elements in waters. Talanta 29:345-364.
- Flores-Verdugo, F., González-Farías, F., Zamorano, D.S. y Ramírez García, P. 1992. Mangrove ecosystems of the Pacific coast of Mexico: distribution, structure, litter fall, and detritus dynamics. En *Coastal Plant Communities of Latin America*. Seeliger U. (Ed.), Academic Press Inc., 269-288.
- Folk, R.L. 1974. Petrology of sedimentary rocks. *Hemphills Pub. Co.* Austin, Texas. pp. 151.
- Frazier, J.M., Goerge, S.G., Overnell, J., Coombs, T.L. y Kagi, J.H.R. 1985. Characterisation of two molecular weight classes of cadmium-binding proteins from the mussel Mytilus edulis (L.). *Comparative Biochemistry and Physiology*. 80C:275-283.
- Frías-Espericueta, M.G., Osuna-López, J.I. y Páez-Osuna, F. 1999. Gonadal maturation and trace metals in the mangrove oyster *Crassostrea corteziensis*: seasonal variation. *The Science of the Total Environment*. 231:115-123.
- Frías-Espericueta, M.G., Osuna-López, J.I., López-Saenz, P.J., López-López, G. e Izaguirre-Fierro, G. 2004. Heavy Metals in Surface Sediments from Huizache-Caimanero Lagoon, Northwest Coast of Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 73:749-755.
- Frías-Espericueta, M.G., Osuna-López, J.I., Flores-Reyes, S., López-López, G., Izaguirre-Fierro, G. 2005. Heavy metals in oyster *Crassostrea corteziensis* from Urías Lagoon, Mazatlán, Mexico, associated to different anthropogenic discharges. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.. 74:996-1002.
- Frías-Espericueta, M.G., Castro-Longoria, R., Barrón-Gallardo, G.J., Osuna-López, J.I., Abad-Rosales, S.M., Páez-Osuna, F., Voltolina, D. 2008. Histological changes and survival of *Litopenaeus vannamei* juveniles with different copper concentrations. Aquaculture. 278:97-100.
- Frimmel, F.H. y Huber, L. 1996. Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined mineral phases. *Environment International.* 22(5):507-517.
- Fry, B. 1988. Food web structure on Georges Bank from C, N and S isotopic compositions. *Limnology Oceanography*. 33:1182-1190.
- Fung, C.N., Lam, J.C.W., Zheng, G.J., Connell,D.W., Monirith, I., Tanabe, S., Richardson, B.J. y Lam, P.K.S. 2004. Mussel-based monitoring of trace metal

and organic contaminants along the east coast of China using *Perna viridis* and *Mytilus edulis*. *Environmental Pollution*. 127:203–216.

- Gárate-Lizárraga, I. y Verdugo-Díaz, G. 2000. Checklist of marine phytoplankton in a subtropical lagoon system in Baja California Sur México, from 1980 to 1989. In *Biological Collections and Biodiversity Rushton*, B.S., Hackney, P. y Tyrie, C.R. (Eds.). Ireland. p. 267-280.
- García-Rico, L., Wilsón-Cruz, S., Frasquillo-Féliz, M.C. y Jara Marini, M.E. 2003. Total metals in intertidial surface sediment of oster clture areas in Sonora, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 70:1235-1241.
- García-Rico, L., Soto-Cruz, M.S., Jara Marini, M.E. y Gómez-Alvarez, A. 2004. Fracciones geoquímicas de Cd, Cu y Bb en sedimentos costeros superficiales de zonas ostrícolas del estado de Sonora, México. Revista Internacional de Contaminación Ambiental. 20(4):159-167.
- García-Rico, L., Valenzuela-Rodríguez, M. y Jara-Marini, M.E. 2006. Geochemistry of mercury in sediment of oyster areas in Sonora, Mexico. *Marine Pollution Bulletin*. 52:447-468.
- Gardner, W.D. 1979. Field assessment of sediment traps. *Journal of Marine Research*. 38(1):41:52.
- George, S.G., Pirie, B.J.S. y Coombs, T.L. 1980. Use of electron microscope X-ray analysis in the determination of detoxication mechanisms for heavy metals in shellfish. En Analytical Techniques in Environment Chemistry . Albaiges, J. (Ed), Permgamon Press, Oxford, England.
- George, S.G. 1983. Heavy metals detoxication in *Mytilus* kidney- an *in vivo* study of Cd- and Zn-binding to isolated tertiary lysosomes. *Comparative Biochemistry and Physiology*. 76C:59-64.
- George, S.G. 1990. Biochemical and cytological assessments of metal toxicity in marine animals. En Heavy Metals in the Marine Environment. Furness, R.W. & Rainbow, P.S. (Eds), CRC Press, Boca Raton, FL, USA.
- GESAMP. 1990. The State of the Marine Environment. (IMO/ FAO/ UNESCO/ WMO/ WHO/ UN/ UNEP) Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. Blackwell Scientific Publications Oxford, Melbourne. p. 146.
- Glantz, S.A. 2002. Alternatives to análisis of variante and the t-test based in ranks. En *Primer of biostatistics*. 5a. Edición, Capítulo 10. McGraw-Hill, USA.
- Gobierno del Estado de Sinaloa. 2004. http://www.sinaloa.gob.mx/gobierno/ planeacion/Analisis_III_04/turismo/.
- Goldberg, E.D., Bowen, V.T., Farrington, J.W., Harvey, G., Martin, J.H., Parker, P.L., Riseborough, R.W., Robertson, W., Schneider, E. y Gamble, E. 1978. The Mussel Watch. *Environment Conservation.* 5:101-125.
- Gonzalez, R., Araújo, M.F., Burdloff, D., Cachão, M., Cascalho, J., Corredeira, C. Dias, J.M.A., Fradique, C., Ferreira, J., Gomes, C., Machado, A., Mendes, I. y Rocha, F. 2007. Sediment and pollutant transport in the Northern Gulf of Cadiz: A multi-proxy approach. *Journal of Marine Systems*. 68:1-23.
- González-Macías, C., Schifter, I. Lluch-Cota, D.B., Méndez-Rodríguez, L. y Hernánndez-Vázquez, S. 2006. Distribution, enrichment and accumulation of heavy metals in coastal sediments of Salina Cruz Bay, México. *Environmental Monitoring and Assessment*. 118: 211-230.

Grant, A. y Middleton, R. 1990. An assessment of metal contamination sediments in the Humer estuary, UK. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 31:71-85.

- Gray, J.S. 2002. Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. *Marine Pollution Bulletin*. 45:46-52.
- Green, N.W. y Knutzen, J. 2003. Organohalogens and metals in marine fish and mussels and some relationships to biological variables at reference localities in Norway. *Marine Pollution Bulletin*. 46:362–377.
- Green-Ruiz C. 1996. Geoquímica de los sedimentos de la laguna costera subtropical Altata-Ensenada El Pabellón, Sinaloa, México. Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México. pp. 183.
- Green-Ruiz C. 2000. Geoquímica de metales pesados y mineralogía de la fracción arcillosa de los sedimentos de cuatro puertos del Golfo de California. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Green-Ruíz, C. y Páez-Osuna, F. 2001. Heavy metal anomalies in lagoon sediments related to intensive agriculture in Altata-Ensenada del Pabellón coastal system (SE Gulf of California). *Environmental International*. 26:265-273.
- Green-Ruiz, C., Ruelas-Inzunza, J.y Páez-Osuna, F. 2005. Mercury in surface sediments and benthic organisms from Guaymas Bay, east coast of the Gulf of California. *Environmental Geochemistry and Health*. 27:321-329.
- Green-Ruíz, C., Páez-Osuna, F., de Pablo-Galán, L. 2006. Heavy metals and clay minerals in surface sediments from the Mazatlán Bay, Mexican subtropical Pacific coast. *International Journal of Environment and Pollution*. 26(1/2/3):201-219.
- Grosell, M. y Wood, C.M. 2001. Branchial versus intestinal silver toxicity and uptake in the marine teleost *Parophrys vetulus*. *Journal of Comparative Physiology B*. 17:585-594.
- Harbison, P. 1986. Mangrove muds a sink and source for trace metals. *Marine Pollution Bulletin*. 17:246-250.
- Hashmi, M.I., Mustafa, S. y Tariq, S.A. 2002. Heavy metal concentrations in water and tiger prawn (*Penaeus monodon*) from grow-out farms in Sabah, North Borneo. *Food Chemistry*. 79:151-156.
- Helland, A., Åberg, G. y Škei, J. 2002. Source dependent behaviour of lead and organic matter in the Glomma estuary, SE Norway: evidence from isotope ratios. *Marine Chemistry*. 78:149-169.
- Hendrickx, M.E. 1993. Crustáceos decápodos del Pacífico Mexicano. En Biodiversidad Marina y Costera de México. Salazar-Vallejo, S.I. y N.E. González (eds.). Comisión Nacional de Biodiversidad y CIQRO, México, pp.865.
- Hendrickx, M.E. y Brusca, R.C. 2002. Biodiversidad de los invertebrados marinos de Sinaloa. En Atlas de Sinaloa. Cifuentes Lemus J.L. y Gaxiola López J. (Eds.). Colegio de Ciencias de Sinaloa. pp. 141-163.
- Hendrickx, M.E., Brusca, R.C. y Ramírez-Reséndiz, G. 2002. Biodiversity of macrocrustaceans in the Gulf of California. En *Contributions to the study of East Pacific crustaceans*. M.E. Hendrickx (Ed.), UNAM, México. pp. 349-369.
- Hill, W.R., Stewart, A.J. y Napolitano, G.E. 1996. Mercury speciation and bioaccumulation in lotic primary producers and primary consumers. *Canadian Journal of Fishery and Aquatic Sciences*. 53:812-819.

- Hirose, K. 2007. Metal-organic matter interaction: Ecological roles of ligands in oceanic DOM. *Applied Geochemistry*. 22:1636-1645.
- Ho, T.Y., Quigg, A., Finkel, Z.V., Milligan, A.J., Wyman, K., Falkowski, P.G., y Morel, F.M.M. 2003. The elemental composition of some marine phytoplankton. *Journal of Phycology*. 39:1145-1159.
- Hobson, K.A. y Welch, H.E. 1992. Determination of trophic relationship within a high arctic marine food web using δ^{13} C and δ^{15} N analysis. *Marine Ecology Progress Series*. 84:9-18.
- Hobson, K.A., Fisk, A., Karnovsky, N., Holst, M., Gagnon, J.M. y Fortier, M. 2002. A stable isotope (δ^{13} C, δ^{15} N) model for the North Water food web: implications for evaluating trophodynamics and the flow of energy and contaminants. *Deep-Sea Research II.* 49:5131-5150.
- Hogstrand, C. y Wood, C.M., 1998. Towards a better understanding of the bioavailability, physiology, and toxicology of silver in fish: implications for water quality criteria. *Environmental Toxicology Chemistry*. 17;547-561.
- Horowitz, A.J. y Elrick, K. 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size, and composition to trace element chemistry. *Applied Goechemistry*. 2:437-451.
- Huerta-Diaz, M.A. y Morse, J.W. 1990. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. Marine Chemistry. 29:119-144.
- Huerta-Diaz, M.A. y Morse, J.W. 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 56:2681-2702.
- Huerta-Diaz, M. A., de León-Chavira, F., Lares, M. L., Chee-Barragán, A. y Siqueiros-Valencia, A. 2007. Iron, manganese and trace metal concentrations in seaweeds from the central west coast of the Gulf of California. *Applied Geochemistry*. 22:1380-1392.
- Hyun, S., Lee, C.H., Lee, L. y Choi, J.W. 2007. Anthropogenic contributions to heavy metal distributions in the surface sediments of Masan Bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin.* 57(7):1059-1058.
- Ikemoto, T., Tu, N.P.C., Okuda, N. Iwata, A., Omori, K., Tanabe, S., Bui Cach Tuyen, B.C. y Takeuchi, I. 2008. Biomagnification of trace elements in the aquatic food web in the Mekong Delta, South Vietnam using stable carbon and nitrogen isotope analysis. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 54(3):504-515.
- INEGI. 2000. Marco Geoestadístico de la República Mexicana. *Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática*. México DF.
- Ip, C.C.M., Li, X.D., Zhang, G., Wai, O.W.H. y Li, Y.S. 2007. Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China. *Environmental Pollution*. 147:311-323.
- Jacobs, L.y Emerson, S. 1982. Trace metal solubility in an anoxic fjord. *Earth Planetary Sciences Letters*. 60:237-252.
- Jacob, U., Mintenbeck, K., Brey, T., Knust, R. y Beyer, K. 2005. Stable isotope food web studies: a case for standardized sample treatment. *Marine Ecology Progress Series*. 287:251-253.

- Jaffé, R., Gardinali, P.R., Cai, Y., Sudburry, A. Fernandez, A. y Hay, B.J. 2003. Organic compounds and trace metals of anthropogenic origin in sediments from Montego Bay, Jamaica: assessment of sources and distribution pathways. Environmental Pollution. 123:291-299.
- JAMP. 1998. Guidelines for Contaminant-Specific Biological Effects Monitoring. *Joint Assessment and Monitoring Programm*. Oslo and Paris Commissions.
- Jeng, M.S., Heng, W.L., Hung, T.C., Yeh, C.Y., Tseng, R.J., Meng, P.J. y Han, B.C. 2000. Mussel watch: a review of Cu and other metals in various marine organisms in Taiwan, 1991–1998. *Environmental Pollution*. 110:207-215.
- Johan Ingri, J., Nordling, S., Larsson, J. Jenny Rönnegård, J., Nilsson, N., Rodushkin, I., Dahlqvist, R., Andersson, P., Gustafsson, Ö. 2004. Size distribution of colloidal trace metals and organic carbon during a coastal bloom in the Baltic Sea. *Marine Chemistry*. 91:117-130.
- Jop, K.M., Biever, R.C., Hoberg, J.R. y Shepherd, S.P. 1997. Analysis of metals in blue crabs, *Callinectes sapidus*, from two Connecticut estuaries. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 58:311-317.
- Jørgensen, B.B. 1982. Ecology of the bacteria of the sulphur cycle with special reference to anoxic-oxic interface environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. 298:543-561.
- Jorgenson, L.A. y Pedersen, B. 1994. Trace metals in fish used for time trend analysis and as environmental indicators. Marine Pollution Bulletin. 28, 235-243.
- Kádár, E., Costa, V. y Segonzac, M. 2007. Trophic influences of metal accumulation in natural pollution laboratories at deep-sea hydrothermal vents of the Mid-Atlantic Ridge. *Science of the Total Environmen.* 373:464-472.
- Kägi, JHR. 1991. Overview of metallothionein. *Methods in Enzymology*. 205:613-626.
- Kakkar, P. y Jaffery, F.N. 2005. Biological markers for metal toxicity. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 19:335-349.
- Ke, C. y Wang, W.X. 2001. Bioaccumulation of metals (Cd, Se, and Zn) in an estuarine oyster and a coastal oyster. *Aquatic Toxicology*. 56:33-51.
- Keteles, K.A. y Fleeger, J.W. 2001. The contribution of ecdisis to the fate of copper, zinc and cadmium in grass shrimp, *Palaemonetes pugio* Holthius. Marine Pollution Bulletin. 42(12):1397-1402.
- Kersten, M. y Förstner, U. 1986. Chemical fraction of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. Water Science and Technology. 18:121-130.
- Kersten, M. y Förstner, U. 1991. Speciation of trace metals in sediments. En Trace elements speciation: analytical methods and problems. Batley GE (Ed.), CRC Press, Boca Raton, pp245-317.
- Kidd K.A, Hesslein, R.H., Fudge, R.J.P. y Hallard, K.A. 1995. The influence of trophic level as measured by δ^{15} N on mercury concentrations in fresh-water organisms. *Water Air Soil Pollutiion*. 80:1011–1015.
- Konhauser, K.O. 2006. Introduction to Geomicrobiology. Blackwell Publishing, Oxford, UK.
- Kot, F,S,, Green-Ruiz, C., Páez-Osuna, F., Shumilin, E.N. y Rodríguez-Meza, D. 1999. Distribution of mercury in sediments from La Paz lagoon, peninsula of

Baja California, México. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 63: 45-51.

- Kuss, J. y Kremling, K. 1999. Spatial variability of particle associated trace elements in near-surface waters of the North Atlantic (30 degrees N/60 degrees W to 60 degrees N/2 degrees W), derived by large-volume sampling. *Marine Chemistry*. 68:71-86.
- Lam, P.K.S. y Gray, J.S. 2003. The use of biomarkers in environmental monitoring programmes. *Marine Pollution Bulletin*. 46:182-186.
- Langdon, C.J., Piearce, T.G., Meharg, A.A. y Semple, K.T. 2003. Interactions between earthworms and arsenic in the soil environment: a review. *Environmental Pollution*. 124:361-373.
- Lankford, R.R. 1977. Coastal lagoons of Mexico, their origin and classification. En *Estuarine Processes*, (M. Wiley Ed.). Academic Press: New York, pp. 174-182.
- Lares, M.L. y Orians, K.J. 2001. Diferences in Cd elimination from *Mytilus* californianus and *Mytilus trossulus* soft tissues *Environmental Pollution*. 112:201-207.
- Lares, M.L Flores-Muñoz, G. y Lara-Lara, R. 2002. Temporal variability of bioavailable Cd, Hg, Zn, Mn and Al in an upwelling regime. *Environmental Pollution*. 120:595-608.
- Lauenstein, G.G., Robertson, A. y O'Connor, T.P. 1990. Comparison of trace metal data in mussels and oysters from a Mussel Watch programme of the 1970s with those from a 1980s programme. *Marine Pollution Bulletin*. 21:440-447.
- Lavaniegos, B.E. y López-Cortés, D. 1997. Fatty Acid Composition and community structure of plankton from San Lorenzo Channel, Gulf of California. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 45: 845-854.
- Lehninger, A.L. 1987. Bioquímica: las bases moleculares de la estructura y función celular. Editorial Omega. Barcelona, España.
- Lion, L.W., Altmann, R.S.y Leckie, J.O. 1982. Trace-metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter: evaluation of the contribution of Fe-Mn oxide and organic surface coatings. *Environmental Science and Technology*. 16(10):660-666.
- Littau, S.E. 1996. Acid digestion of sediments. Sample Preparation Report. Woods Oceanographic Institute. Woods Hole MA, USA.
- Liu, W.X., Li, X.D., Shen, Z.G., Wang, D.C., Wai, O.W.H. y Li, S. 2003. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. Environmental Pollution. 121:377-388.
- Locatelli, C., Astara, A., Vasca, E. y Campanella, V. 1999. Voltammetric and spectroscopic determination of toxic metals in sediments and seawater of Salerno Gulf. *Environmental Monitoring and Assessment*. 58:23-37.
- Long, E.R. y Morgan, L.G. 1990. The potential for biological effects of sedimentsorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 52. March 1990. Seattle, WA. 175 pp.
- Loring, D.H. 1990. Lithium-a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Marine Chemistry*. 29:155-168.
- Loring, D.H. 1991. Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *Journal of Marine Sciences*. 48:101-115.

- Loring, D.H. y Rantala, R.T.T. 1992. Manual for the geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Sciences Reviews*. 32:235-283.
- Luoma, S.N., 1983. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms. A review. *The Science of the Total Environment*. 28:1-22.
- Luoma, S.N. 1989. Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements? *Hydrobiologia*. 176/177:379-396.
- Luoma, S.N. 1990. Processes affecting metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments. En Heavy Metals in the Marine Environment, Furness, R.W. y Rainbow, P.S. (Eds.). CRC Press, Boca Raton, Fla. pp. 51-66.
- Luoma, S.N. Van Geen, A., Lee, B.G., y Cloren, J.E. 1998. Metal uptake by phytoplankton during a bloom in South San Francisco Bay: Implications for metal cycling in estuaries Limnology and Oceanography. 43(5): 1007-1016.
- Luoma, S. N. y Rainbow, P. 2005. Why is metal bioaccumulation so variable? Biodynamics as a unifying concept. *Environmental Science and Technology*. 39:1921-1931.
- MacFarlane, G.R., Booth, D.J. y Brown, K.R. 2000. The semaphore crab, *Heloecius cordiformis*: bio-indication potential for heavy metals in estuarine systems. *Aquatic Toxicology*. 50:153-166.
- MacFarlane, G.R. 2002. Leaf biochemical parameters in *Avicenia marina* (Forsk.) Vierh as potential biomarkers of heavy metals stress in estuarine ecosystems. *Marine Pollution Bulletin*. 44:244-256.
- MacFarlane, G.R. y Burchett, M.D., 2002. Toxicity, growth and accumulation relationships of copper, lead and zinc in the grey mangrove *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. *Marine Environment Research*. 54 :65-84.
- MacFarlane, G.R., Koller, C.E. y Blomberg S.P. 2007. Accumulation and partitioning of heavy metals in mangroves: A synthesis of field-based studies. *Chemosphere*. 69:1454-1464.
- Machado, W., Moscatelli, M., Rezende, L.G. y Lacerda, L.D. 2002a. Mercury, zinc, and copper accumulation in mangrove sediments surrounding a large landfill in southeast Brazil. Environmental Pollution. 120:455-461.
- Machado, W., Silva-Filho, E.V., Oliveira, R.R., Lacerda, L.D., 2002b. Trace metal retention in mangrove ecosystems in Guanabara Bay, SE Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. 44:1277-1280.
- Mackay, D. y Fraser, A. 2000. Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models. *Environmental Pollution*. 110:375-391.
- Maddock, J.E.L. y Lopes, C.E.A. 1988. Behaviour of pollutant metals in aquatic sediments. En Metals in Coastal Environments of Latin America, Seelinger U., Lacerda L.D. y Patchineelam S.R. (eds.). Heidelberg, Germany: Springer-Verlag, p. 100-105.
- Malea, P. 1993. Seasonal variation and local distribution of metals in seagrass Halophila stipulagea in the Antikyra Gulf, Greece. *Environmental Pollution*. 110:375-391.
- Mance, G. 1987. Bioaccumulation. In *pollution threat of heavy metals in aquatic environments*, Mellanby, K. (Ed), Elsevier Applied Science, London, England. pp 287-298.
- Mahan, K.I., Foderaro, T.A., Garza, T.L., Martínez, R.M., Maroney, G.A., Trivisonno, M.R. y Willging, E.M. 1987. Microwave digestion techniques in the sequential extraction of calcium, iron, chromium, manganese, lead, and zinc in sediments. *Analytical Chemistry*. 59(7):938-945.
- Marcovecchio, J.E. 2004. The use of *Micropogonias furnieri* and *Mugil liza* as bioindicators of heavy metals pollution in La Plata river estuary, Argentina. *Science of the Total Environment.* 323:219-226.
- Marcovecchio, J. y Ferrer, L. 2005. Distribution and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Journal of Coastal Research*. 21(4):826-834.
- Marmolejo-Rivas, C. y Páez-Osuna, F. 1990. Trace metals in tropical lagoon bivalves, *Mytella strigata*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 45:545-551.
- Martin, J. H. y Fitzwater, S. E. 1988. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. *Nature*. 331:341-353.
- Martin, J. H. y Knauer, G. A. 1973. The elemental composition of plankton. *Geochimia and Cosmochimia Acta*. 37:1639-1653.
- Martín, J.M. y Meybeck, M. 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry*. 7:173-206.
- Mason, R.P., Reinfelder, J.R. y Morel, F.M.M. 1996. The uptake, toxicity and trophic transfer of inorganic mercury and methylmercury in a marine diatom. *Environmetal Science and Technology*. 30:1835-1845.
- Masson, S. y Tremblay, A. 2003. Effects of intensive fishing on the structure of zooplankton communities and mercury levels. *The Science of the Total Environment.* 304: 377-390.
- McClelland, J.W., Valiela, I. y Michener, R.H., 1997. Nitrogen stable isotope signatures in estuarine food webs: a record of increasing urbanization in coastal watersheds. *Limnology Oceanography*. 42:930-937.
- McKay, R.J. y Schneider, M. 1995. Haemulidae. Burros, corocoros, chulas, gallinazos y roncos.. In Guia FAO para Identification de Especies para lo Fines de la Pesca. Pacifico Centro-Oriental. W. Fischer, F. Krupp, W. Schneider, C. Sommer, K.E. Carpenter and V. Niem (eds.). FAO, Rome. p. 1136-1173
- McGeer, J.C., Brix, K.B., Skeaf, J.M. y DeForest, D.K. 2002. The use of bioaccumulation criteria for hazard identification of metals. *Fact Sheet on Environmental Risk Assessment*. 8:1-6.
- Meiller, J.C. y Bradley, B.P. 2002. Zinc concentration effect at the organismal, cellular and subcellular levels in the eastern oyster. *Marine Environmental Research*. 54:401-404.
- Méndez, L., Acosta, B., Arreola-Lizarraga, A. y Padilla, G. 2004. Anomalous levels of heavy metals in sediments from Guaymas Bay, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 72:1101-1106.
- Meza, S. 1989. Estructura de la comunidad zooplanctónica en el canal de navegación, esteros de Urías y La Sirena (1981), Mazatlán, Sinaloa, México. IV Reunión Nacional de la Sociedad Mexicana de Planctología, A.C.
- Miao, A.J. y Wang, W.X. 2006. Cadmium toxicity to two marine phytoplankton under different nutrient conditions. *Aquatic Toxicology*. 78:114-126.

Micheli, F., 1999. Eutrophication, fisheries, and consumer resource dynamics in marine pelagic ecosystems. *Science*. 285:1396-1398.

- Michener, R.H. y Schell, D.M. 1994. Stable isotopes ratios as tracers in marine aquatic food webs. En *Methods in Ecology. Stable Isotopes in Ecology and Environmental Sciences.* (Lahtja K. & Michener R.H. Eds.). Blackwell Scientific Publications. Oxford. pp. 138-157.
- Miller, J.C. y Miller, J.N. 1993. Errores en Análisis Instrumental; Regresión y Correlación. En: *Estadística para Química Analítica*. Addison-Wiley Iberoamericana. Buenos Aires, Argentina.190 pp.
- Mikac, N., Niessen, S., Ouddane, B. Y Fischer, J.C. 2000. Effects of acid volatile sulphides on the use of hydrochloric acid for determining solid-phase associations of mercury in sediments. *Environmental Science and Technology*. 34:1871-1876.
- Minigawa M. y Wada E. 1984. Stepwise enrichment of ¹⁵N along food chains: further evidence and the relation between ¹⁵N and animal age. *Geochimical Cosmochimical Acta*. 48:1135-1140.
- Mirlean N, Andrus VE, Baisch P. 2003 Mercury pollution sources in sediments of Patos Lagoon Estuary, southern Brazil. Marine Pollution Bulletin. 46(3):331-334.
- Mishra, S., Bhalke, S., Saradhi, I.V., Suseela, B., Tripathi, R.M., Pandit, G.G. y Puranik, V.D. 2007. Trace metals and organometals in selected marine species and preliminary risk assessment to human beings in Thane Creek area, Mumbai. *Chemosphere*. 69:972-978.
- Moffatt, P. y Denizeau, F. 1997 Metallothionein in physiological and physiopathological processes. *Drug Metabolism Review*. 29:261-307.
- Monirith, I., Ueno, D., Takahashi, S., Nakata, H., Sudaryanto, A., Subramanian, A., Subramanian, K. Ismail, A., Muchtar, M. Zheng, J. Richardson, B.J., Prudente, M., Hue, N.D., Tana, T.S., Tkalin, A.V. y Tanabe, S. 2003. Asia-Pacific mussel watch: monitoring contamination of persistent organochlorines compounds in coastal waters of Asian countries. *Marine Pollution Bulletin*. 46:281-300.
- Montaño-Ley, Y., Páez-Osuna, F. y Peraza-Vizcarra, R. Suspended and bed load sediment transport through a coastal lagoon entrante in Mazatlán, Sinaloa, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 16(1):27-36.
- Monteiro, P.M.S. y Roychoudhury, A.N. 2005. Spatial characteristics of sediment trace metals in an eastern boundary upwelling retention area (St. Helena Bay, South Africa): A hydrodynamic-biological pump hypothesis. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 65:123-134.
- Montgomery, D.C. 1991. Diseño y análisis de experimentos. Grupo Editorial Iberoamérica. México. p. 589.
- Moore, J.N., Ficklin, W.H. y Johns, C. 1988. Partitioning of arsenic and others metals in reducing sulfidic sediments. *Environmental and Science Technology*. 22:432-437.
- Morel, F. M. M., Reinfelder, J. R., Roberts, S. B., Chamberlain, C. P., Lee, J. G. y Yee, D. 1994. Zinc and carbon co-limitation of marine-phytoplankton. *Nature*. 369:740-752.
- Morse, J.W. y Mankenzie, F.T. 1990. Geochemistry of sedimentary carbonates. Elsevier.

Müller, G. 1979. Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seitt 1971. *Umschan*. 79:778-783.

- Ng, T.Y.T., Amiard-Triquet, C., Rainbow, P.S., Amiard, J.C. y Wang, W.X. 2005. Physico-chemical form of trace metals accumulated by phytoplankton and their assimilation by filter-feeding invertebrates. *Marine Ecology Progress Series*. 299: 179-191.
- NOM-031. 1993. Productos de Pesca: Moluscos bivalvos frescos, refrigerados y congelados. *Especificaciones sanitarias*. Norma Oficial Mexicana. Secretaria de Salud. México D.F.
- Nott, J.A. y Nicolaidou, A. 1990. Transfer of metal detoxification along marine food chains. *Journal of the Marine Biological Associattion*. 70:905-912.
- Oakley, S.M., Delphey, C.E., Williamson, K.J. y Nelson, P.O. 1980. Kinetics of trace metal partitioning in model anoxic marine sediments. *Water Research*. 14:1067-1072.
- Ochoa Izaguirre, M. J. 1999. Composición y distribución de macroalgas en el sistema lagunar de Urías (Mazatlán, Sinaloa, México): variación estacional de la biomasa en relación con la disponibilidad de nutrientes y algunos factores ambientales. Tesis de maestría. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. UNAM.
- Ochoa-Izaguirre, M.J., Aguilar-Rosas, R. y Aguilar-Rosas, L.E. 2007. Catálogo de macroalgas de las lagunas costeras de Sinaloa. Páez-Osuna, F. (Ed.). UNAM. México. pp. 117.
- O'Connor, T.P. 2002. National distribution of chemical concentrations in mussels and oysters in the USA. *Marine Environmental Research*. 53:117-143.
- O'Connor, T.P. 2004. The Mussel Watch Programme. Coastal Monitoring and Bioefects Assessment Division. Coastal Monitoring Branch. http://www.gsf.de/ UNEP/mussel.html.
- Olivero-Verbel, J., Johnson-Restrepo, B., Mendoza-Marín, C., Paz-Martinez, R. y Olivero-Verbel, R. Mercury in the aquatic environment of the village of Caimito at the Mojana region, north of Colombia. *Water, Air, and Soil Pollution*. 59: 409-420.
- Osuna-López, J.I. 1981. Geoquímica de algunos oligoelementos presentes en las aguas hipersalinas y sedimentos de la Bahía de Ceuta, Sinaloa. Tesis de Maestria en Ciencias de Mar. Universidad Nacional Autónoma de México. pp 101.
- Osuna-López, J.I., Páez-Osuna, F. y Ortega-Romero, P. 1986. Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn en los sedimentos del Puerto y Antepuerto de Mazatlán. *Ciencias Marinas*. 12(2):35-45.
- Osuna-López, J.I., Páez-Osuna, F., Marmolejo-Rivas, C. y Ortega-Romero, P. 1989. Metales pesados disueltos y particulados en el Puerto de Mazatlán. *Anales del ICMyL, UNAM*. 16(2):307-320.
- Osuna-López, J.I., Zazueta-Padilla, H.M., Rodríguez-Higuera, A. y Páez-Osuna, F. 1990. Trace metals concentrations in mangrove oyster (*Crassostrea corteziensis*) from tropical lagoon environments, Mexico. *Marine Pollution Bulletin.* 21(10):486-488.
- Osuna-López, J.I. e Izaguirre-Fierro, G. 2000. El Golfo de California: Hidrología y contaminación. En *Bermejo Mar de Cortés*. UABC/UAS. México. pp 181.

- Páez-Osuna, F., Fong-Lee, M.L., Fernández-Pérez, H., Lozano-Santacruz, R. y Villaseñor, G. 1984. Heavy metals and minerology in sediments cores from a tropical coastal lagoon, México. *Indian Journal of Marine Science*. 13:153-158.
- Páez-Osuna, F. y Marmolejo-Rivas, C. 1990. Occurrence and seasonal variation of heavy metals in the oyster *Saccrostrea iridescens*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 44:129-134.
- Páez-Osuna, F. y Ruíz-Fernández, C. 1995. Trace metals in Mexican shrimp *Peneaus vannamei* from estuarine and marine environments. *Environmental Pollution*. 87:243-247.
- Páez-Osuna, F. y Tron-Mayen, L. 1995. Distribution of heavy metals in the tissues of the shrimp *Peneaus californiensis* from the northwest coast of Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 55:209-215.
- Páez-Osuna, F. 1996. Fuentes de metales en la zona costera marina. En Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias (Botello A.V., Rojas-Galaviz, J.L., Benitez, J.A. y Zárate-Lomelí, D., Eds). Universidad Autónoma de Campeche. EPOMEX Serie Científica, 5. p. 297-308.
- Páez-Osuna, F. y Tron-Mayen, L. 1996. Concentration and distribution of heavy metals in the tissues of the wild and farmed shrimp *Peneaus vanamei* from the northwest coast of Mexico. *Environmental International*. 22(4):443-450.
- Páez-Osuna, F., Guerrero-Galván, S.R., Ruiz-Fernández, A.C. y Espinoza-Angulo, R. 1997. Fluxes and mass balance of nutrients in a semi-intensive shrimp farm in the north-western Mexico. *Marine Pollution Bulletin*. 35:290-297.
- Páez-Osuna, F., Ochoa-Izaguirre, M.J., Bojórquez-Leyva, H. y Michel-Reynoso, I.L. 2000. Macroalgae as biomonitors of heavy metal availability in coastal lagoons from the subtropical Pacific of Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 64:846-851.
- Páez-Osuna, F., Ruiz-Fernández, A.C., Botello, A.V. Ponce-Vélez, G., Osuna-López, J.I., Fríias-Espericueta, M.G., López-López, G.y Zazueta-Padilla, H.M. 2002. Concentrations of selected trace metals (Cu, Pb, Zn), organochlorines (PCBs, HCB) and total PAHs in mangrove oysters from the Pacific Coast of Mexico: an overview. *Marine Pollution Bulletin*. 44:1296-1313.
- Páez-Osuna, F., Gracia, A., Flores-Verdugo, F., Lyle-Fritch, L.P., Alonso-Rodríguez, R., y Ruiz-Fernández, A.C., 2003. Shrimp aquaculture development and the environment in the Gulf of California ecoregion. *Marine Pollution Bulletin.* 46:806-815.
- Palma, C., Valença, M., Pestana da Silva, P. y Vizcaya, J.L. 2000. Monitoring the quality of marine environment. *Journal of Environmental Monitoring*. 2:512-516.
- Palma-González, S. y Kaiser-Contreras, K. 1993. Plancton marino de aguas Chilenas. Universidad Católica de Valparaíso. Ediciones universitarias de Valparaíso. p. 151.
- Palma, S. y Apablaza, P. 2004. Abundancia estacional y distribución vertical del zooplancton gelatinoso carnívoro en un área de surgencia en el norte del Sistema de la Corriente de Humboldt. *Investigaciones Marinas Valparaíso*. 32(1): 49-70.
- Paquin, P.R., Gorsuch, J.W., Apte, S., Batley, G.E., Bowles, K.C., Campbell, P.G.C., Delos, C.G., Di Toro, D.M., Dwyer, R.L., Galvez, F., Gensemer, R.W., Goss, G.G., Hogstrand, C., Janssen, C.R., McGeer, J.C., Naddy, R.B., Playle,

R.C., Santore, R.C., Schneider, U., Stubblefield, W.A., Wood, C.M. y Wu, K.B. 2002. The biotic ligand model: a historical overview. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C*. 133:3-35.

- Pastén-Miranda, N.M.A. 1983. Composición, abundancia y variación del fitoplancton del estero de Urías, Sinaloa, México (1980-1981). Tesis Profesional. Escuela de Biología. Universidad Autónoma del Estado de Morelos.
- Paul, R.K.G. 1981. Natural Diet, Feeding and Predatory Activity of the Crabs *Callinectes arcuatus* and *C. toxotes* (Decapoda, Brachyura, Portunidae). *Marine Ecology Progress Series*. 6:91-99.
- Pedersen, T.F. 1985. Early diagenesis of copper and molybdenum in mine tailing and natural sediments in Rupert and Holberg inlets, British Columbia. *Canadian Journal of Earth Sciences*. 22:1474-1484.
- Pedersen, T.F., Vogel, J.S. y Southon, J.R. 1986. Copper and manganese in hemipelagic sediments al 21°N, East Pacific Rise: diagenetic contrast. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 50:2019-2031.
- Pempkowiak, J., Walkusz-Miotk, J., Bełdowski, J. y Walkusz, W. 2006. Heavy metals in zooplankton from the Southern Baltic. *Chemosphere*. 62:1697-1708.
- Peters, E.C., Gassman, N.J., Firman, J.C., Richmond, R.H. y Power, E.A. 1997. Ecotoxicology of tropical marine ecosystems. *Environmental and Toxicology Chemistry*. 16:12-40.
- Peterson, B.J. y Fry, B. 1987. Stable isotopes in ecosystem studies. *Annals of Reviews of Ecology and Systematics*. 18:293-320.
- Phillips, D.J.H. 1980. The toxicity of cadmium to marine and coastal biota. En *Cadmium in the environment*, Niagru J.O. (Ed), Wiley-Intersciences, New York, p 450.
- Phillps, D.J.H. y Rainbow, P.S. 1994. Biomonitoring of trace aquatic contaminants. *Second edition*. Chapman and Hall, London.
- Phillips, D.L. y Gregg, J.W. 2003. Source partitioning using stable isotopes: coping with too many sources. *Oecologia*. 136:261-269.
- Pinnegar, J.K. y Polunin, N.V.C. 1999. Differential fractionation of δ^{13} C and δ^{15} N among fish tissues: implications for the study of trophic interactions. *Functional Ecology*. 13:225-231.
- Power M., Klein, G.M., Guiguer, K.R.R.A. y Kwan, K.H. 2002. Mercury accumulation in the fish community of a sub-arctic lake in relation to trophic position and carbon sources. *Journal of Applied Ecology*. 39:819-830.
- Prahalad, A.K. y Seenayya, G. 1986. *In situ* compartmentation and biomagnification of copper and cadmium in industrially polluted Husainsagar Lake, Hyderbad, India. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 15:417-425.
- Price, N.M., Andersen, L.F. y Morel, F.M.M. 1991. Iron and nitrogen nutrition of equatorial pacific plankton. *Deep-Sea Research I*. 11:1361-1378.
- Quevauiller, Ph., Ure, A., Muntau, H. y Griepink, B. 1993. Improvement of analytical measurements within the BCR-program: single and sequential extraction procedures applied to soil and sediment analysis. *International Journal of Environmental Analysis and Chemistry*. 51:129-134.

- Rainbow, P.S. 1985. Accumulation of Zn, Cu and Cd by crabs and barnacles. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 21:669-686.
- Rainbow, P.S. 1993. The significance of trace metal concentrations in marine invertebrates. En *Ecotoxicology of Metals in Invertebrates*, Dallinger K y Rainbow P.S. (Ed.). Lewis Publishers. USA. pp. 461.
- Rainbow, P.S. y Phillips, D.J.H., 1993. Cosmopolitan biomonitors of trace metals. *Marine Pollution Bulletin*. 26:593-601.
- Rainbow , P.S. 1998. Phylogeny of trace metal accumulation in crustaceans. En Metal Metabolism in Aquatic Environments, Langston W.C. y Bebiano M. (Eds.). Chapman and Hall, London. p. 285-319.
- Rainbow, P.S. 2002. Trace metal concentration in aquatic invertebrates: why and so what?. *Environmental Pollution*. 120:497-507.
- Rauret, G., Rubio, R., López-Sánchez, J.F., Cassasas, E. 1988. Determination and speciation of Cooper of a river Mediterranean (River Tenes, Catalonia, Spain). *Water Research*. 22(4):449-455.
- Rebelo, M.F., Rebouças do Amaral M.C. y Pfeiffer, W.C. 2003. High Zn and Cd accumulation in the oyster *Crassostrea rhizophorae*, and its relevance as a sentinel species. *Marine Pollution Bulletin*. 46:1341-1358.
- Reinfelder, J.R. y Fisher, N.S. 1994. Retention of elements adsorbed by juvenile fish (*Menidia menidia*, *Menidia beryllina*) from zooplankton prey. *Limnology and Oceanography*. 39:1783-1789.
- Reinfelder, J.R., Wang, W.X., Luoma, S.N. y Fisher, N.S. 1997. Assimilation efficiencies and turnover rates of trace elements in marine bivalves: a comparison of oysters, clams, and mussels. *Marine Biology*. 129:443-452.
- Reinfelder, J.R., Fisher, N.S., Luoma, S.N., Nichols, J.W. y Wang, W.X. 1998. Trace element trophic transfer in aquatic organisms: A critique of the kinetic model approach. *The Science of the Total Environment*. 219:117-135.
- Riera, P. y Richard, P. 1996. Isotopic determination of food sources of *Crassostrea* gigas along a trophic gradient in the estuarine bay of Marennes-Oléron. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 42:347-360.
- Riera, P. 2007. Trophic subsidies of *Crassostrea gigas*, *Mytilus edulis* and *Crepidula fornicata* in the Bay of Mont Saint Michel (France): A δ^{13} C and δ^{15} N investigation. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 72:33-41.
- Ritterhoff, J. y Zauke, G.P. 1997. Evaluation of trace metal toxicokinetics in Greenland Sea copepod and amphipod collected from semi-static experiments on board ship. *Polar Biology*. 17:242-250.
- Rodríguez-Sierra, C.J. y Jiménez, B. 2002. Trace metals in striped mojarra fish (*Diapterus plumieri*) from Puerto Rico. *Marine Pollution Bulletin*. 44:1039-1045.
- Ruangsomboona, S, y Wongrat, L. 2006. Bioaccumulation of cadmium in an experimental aquatic food chain involving phytoplankton (*Chlorella vulgaris*), zooplankton (*Moina macrocopa*), and the predatory catfish *Clarias macrocephalus* x *C. gariepinus*. *Aquatic Toxicology*. 78:15-20.
- Rubio, B., Nombela, M.A. y Vilas, F. 2000. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Marine Pollution Bulletin*. 40(11):968-980.

- Ruelas-Inzunza, J. R. y Páez-Osuna, F. 1998. Barnacles as biomonitors of heavy metal pollution in the coastal waters of Mazatlán harbor (Mexico). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 61:608-415.
- Ruelas-Inzunza, J. R. y Páez-Osuna, F. 2000. Comparative bioavailability of trace metals using three filter-feeder organisms in a subtropical coastal environment (Southeast Gulf of California). Mexico. *Environmental Pollution.* 107:437-444.
- Ruelas-Inzunza, J.R. 2001. Concentración y distribución de metales pesados en tejidos de organismos representativos de la flora y fauna del bajo golfo de California y areas adyacentes. Tesis Doctorado (Doctorado en Ciencias del Mar y Limnología)-UNAM. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. pp 195.
- Ruelas-Inzunza, J.R., Soto, L.A. y Páez-Osuna, F. 2003. Heavy-metal accumulation in the hydrothermal vent clam *Vesicomya gigas* from Guaymas basin, Gulf of California. *Deep-Sea Research I*. 50:757-761.
- Ruelas-Inzunza, J.R. y Páez-Osuna, F. 2004. Distribution and concentration of trace metals in tisúes of three penaeids shrimp species from Altata-Ensenada del Pabellón lagoon (SE Gulf of California). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 72:452-459.
- Ruelas-Inzunza, J.R. y Páez-Osuna, F. 2007. Trophic Distribution of Cd, Pb, and Zn in a Food Web from Altata-Ensenada del Pabellón Subtropical Lagoon, SE Gulf of California. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. DOI 10.1007/s00244-007-9075-4
- Ruelas-Inzunza, J.R. Gárate-Viera, Y. y Páez-Osuna, F. 2007. Lead in clams and fish of dietary importance from Coatzacoalcos estuary (Gulf of Mexico), an industrialized tropical region. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. DOI 10.1007/s00128-007-9285-5
- Ruíz-Fernández, A.C., Hillaire-Marcel, C., Páez-Osuna, F., Ghaleb, B. y Soto-Jiménez, M.F. 2003. Historical trends of metal pollution recorded in the sediments of the Culiacán river estuary, Northwestern Mexico. *Applied Geochemistry*. 18:577-588.
- Rullkötter, J. 2006. Organic matter: the driving force for early diagenesis. En *Marine Geochemistry*, (Shultz H.D. & Zabel M. Eds.). Springer, New York. pp 125-168.
- Sadiq, M. y Zaidi, T.H., 1994. Sediment composition and metal concentrations in mangrove leaves from the Saudi coast of the Arabian Gulf. Science of the Total Environment. 155:1-8.
- SAGARPA/CONAPESCA, 2002. Secretaría de Agricultura, Ganadería y Recursos Naturales. www.sagarpa.gob.mx/pesca/anuario2001.
- Salazar Torrez, J.N. 1980. Contribución al conocimiento de la biología y algunos aspectos pesqueros de dos especies de jaibas, *callinectes arcuatus* ordway (1863) y callinectes toxotes ordway (1863) de la laguna de Caimanero, Sinaloa, México.
- Sanders, J.G. y Riedel, G.F. 1998. Metal accumulation and impacts in phytoplankton. En *Metal Metabolism in Aquatic Environments*, Langston W.J. & Bebianno, M.J. (Eds.). Chapman & Hall, London, pp 59-76.
- Sankar, T.V., Zynudheen, A.A., Anandan, R. y Viswanathan-Nair, P.G. 2006. Distribution of organochlorine pesticides and heavy metal residues in fish and shellfish from Calicut region, Kerala, India. *Chemosphere*. 65:583-590.

- Santamaría-Miranda, A., Saucedo-Lozano, M., Herrera-Moreno, M.N. y Apún-Molina, J.P. 2005. Hábitos alimenticios del pargo amarillo (*Lutjanus argentiventris*) y del pargo rojo (*Lutjanus colorado*) (Pisces: Lutjanidae) en el norte de Sinaloa, México. *Revista de Biología Marina y Oceanografía*. 40(1):33-44.
- Sañudo-Wilhelmy, S.A. y Flegal, A.R. 1991. Trace element distributions in coastal waters along the US-Mexican boundary: relative contribution of natural processes vs. anthrogenic inputs. *Marine Chemistry*. 33:371-392.
- Sañudo-Wilhelmy, S.A. y Flegal, A.R. 1996. Trace element concentrations in the surf zone and in coastal waters of Baja California, Mexico. *Environmental Science and Technology*. 30:1575-1580.
- Secretaria de Marina. 1974. Estudio geográfico de la región de Mazatlán, Sinaloa. Secretaría de Marina. Dirección General de Oceanografía y Señalamiento Marítimo. México DF.
- Seidemann, D.E. 1991. Metal pollution in sediments of Jamaica Bay, New York, USA- an urban estuary. Environment Manage. 15:73-81.
- Segovia-Zavala, J.A., Delgadillo-Hinojosa, F. y Alvarez-Borrego, S. 1998. Cadmium in the coastal upwelling area adjacent to the California-Mexico border. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 46:475-481.
- Sernka, T. y Jacobson, E. 1982. Fundamentos de fisiología gastrointestinal. Editorial Reverte. Barcelona, España.p. 9-18.
- SETAC. 1994. Pesticide Risk and Mitigation. Final Report of the Aquatic Risk Assessment and Mitigation Dialog Group. Society of Environmental Toxicology and Chemistry. Foundation for Environmental Education. Pensacola FL, USA.
- Shine, J.P., Ika, R.V. y Ford, T.E. 1995. Multivariate statistical examination of spatial and temporal pattern of heavy metal contamination in New Bedford Harbour marine sediments. Environmental Science and Technology. 29:1781-1788.
- Shriadah, M.A., Okbah, M.A. y El-Deek, M.S. 2004. Trace Metals in the water columns of the Red Sea and the Gulf ff Aqaba, Egypt. *Water, Air, and Soil Pollution*. 153:115-124.
- Shumilin, E., Páez-Osuna, F., Green-Ruíz, C., Sapozhnikov, D., Rodríguez-Meza, G.D. y Gordínez-Orta, L. 2001. Arsenic, antomony, selenium and other trace elements in sediments of La Paz lagoon peninsula of Baja California, Mexico. *Marine Pollution Bulletin*. 42(3):174-178.
- Silva, C.A.R., Lacerda, L.D. y Rezende, C.E. 1990. Metal reservoir in a red mangrove forest. *Biotropica*. 22:339-345.
- Silva, C.A.R., Rainbow, P. S. y Smith, B.D. 2003. Biomonitoring of trace metal contamination in mangrove-lined Brazilian coastal systems using the oyster *Crassostrea rhizophorae*: comparative study of regions affected by oil, salt pond and shrimp farming activities. *Hydrobiologia*. 501:199-206.
- Silva, L.F.F., Machado, W., Lisboa-Filho, S.D., Lacerda, L.D., 2003b. Mercury accumulation in sediments of a mangrove ecosystem in SE Brazil. *Water, Air, and Soil Pollution*. 145:67-77.
- Simkiss, K. y Mason, A.Z. 1983. Metal ions: metabolic and toxic effects. En *The mollusca, Environmental Biochemistry and Physiology*, Vol. 2, Wilbur K.M. (Ed.). Academic Press. USA. p. 101-164.

Sinex, S.A. y Wright, D.A. 1988. Distribution of trace metals in the sediments and biota of Chesapeake Bay. *Marine Pollution Bulletin*. 19:425-431.

- Solomon, K.R. y Sibley, P. 2002. New concepts in ecological risk assessment: where do we go from here?. *Marine Pollution Bulletin*. 44:279-285.
- Soto-Jiménez, M. 1998. Distribución y concentración de metales pesados en los sedimentos del Puerto de Mazatlán y áreas adyacentes: su normalización y fraccionamiento químico. *Tesis de Maestría*. UNAM.
- Soto-Jiménez, M.F. y Páez-Osuna, F. 2001a. Cd, Cu, Pb, and Zn in lagoonal sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf of California): bioavailability and geochemical fractioning. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 66:350-356.
- Soto-Jiménez, M.F. y Páez-Osuna, F. 2001b. Distribution and normalization of heavy metal concentrations in mangrove and lagoonal sediments from Mazatlán harbor (SE Gulf of California). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 53:259-274.
- Soto-Jiménez, M., Páez-Osuna, F. y Morales-Hernández, F. 2001. Selected trace metals in oysters (*Crassostrea iridescens*) and sediments from the discharge zone of the submarine sewage outfall in Mazatlán Bay (southeast Gulf of California): chemical fractions and bioaccumulation factors. *Environmental Pollution*. 114:357-370.
- Soto-Jiménez, M., Páez-Osuna, F. y Ruiz-Fernández, A.C. 2003. Geochemical evidences of the anthropogenic alteration of trace metal composition of the sediments of Chiricahueto marsh (SE Gulf of California). *Environmental Pollution*. 125:423-432.
- Soto-Jiménez, M.F., Hibdon, S.A., Rankin, C.W., Agarawl, J., Ruíz-Fernández, A.C., Páez-Osuna, F. y Flegal, A.R. 2006. Chronicling a century of lead pollution in Mexico: stable lead isotopic composition analyses of dated sediment cores. *Environmental Science and Technology*. 40:764-770.
- Saouter, E., Hare, L., Campbell, P.G.C., Boudou, A. y Ribeyre, F. 1993. Mercury accumulation in the burrowing mayfly *Hexagenia rigida* (Ephemeroptera) exposed to CH₃HgCl of HgCl₂ in water and sediment. *Water Research*. 27:1041-1048.
- StatSoft. 1996. STATISTICA for Windows computer program, version 6.0. StatSoft, Tulsa, OK.
- Stumm, W. y Morgan, J.J. 1995. Trace metal: cycling, regulation, and biological role. En Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters. (Schnoor J.L. & Zehnder, A. Eds.), Wiley Interscience Publication, New York, NY. pp 614-671.
- Sunda, W. G. y Huntsman, S. A. 1995. Cobalt and zinc interreplacement in marine phytoplankton: biological and geochemical implications. *Limnology and Oceanography*. 40:1404-1417.
- Svensson, C.J., Hyndes, G.A. y Lavery, P.S. 2007. Food web analysis in two permanently open temperate estuaries: consequences of saltmart loss? *Marine Environmental Research*. 64:286-304.
- Szefer, P. 1991. Interphase and trophic relationships of metals in a southern Baltic ecosystem. *Science of the Total Environment*. 101:201-215.

- Szefer, P., Glasby, G., Pempkowiak, J. y Kaliszan, R., 1995. Extraction studies of heavy metal pollutants in surficial sediments from the Southern Baltic Sea off Poland. *Chemical Geology*. 120:111-126.
- Szefer, P., Szefer, K., Glasby, G., Pempkowiak, J. y Kaliszan, R., 1996. Heavy metal pollution in surface sediments from the Southern Baltic Sea off Poland. *Journal of Environment Science and Health A*. 31:2723-2754.
- Szefer, P. 1998. Distribution and behaviour of selected heavy metals in various components of the southern Baltic ecosystem. *Applied Geochemistry*. 13:287-292.
- Szefer, P., Geldon, J., Ahmed-Ali, A., Páez-Osuna, F., Ruíz-Fernández, C. y Guerrero-Galván, S.R. 1998. Distribution and association of trace metals in soft tissue and byssus of *Mytella strigata* and other bental organisms from Mazatlan harbor, mangrove lagoon of the northwest coast of Mexico. *Environmental International*. 24(3):359-374.
- Szefer, P., Ali, A. A., Ba-Haroon, A. A., Rajeh, A. A., Geldon, J. y Nabrzyski, M. 1999. Distribution and relationships of selected trace metals in mollusks and associated sediments from the Gulf of Aden, Yemen. *Environmental Pollution*. 106:299-314.
- Szefer, P. 2000. Possible priorities for future research in the field of marine environmental pollution. *The Science of the Total Environment.* 249: 385-394.
- Tam, N.F.Y. y Yao, M.W.Y. 1998. Normalization and heavy metal contamination in mangrove sediments. *The Science of the Total Environment*. 216:33-39.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. y Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*. 51(7): 814-51.
- Timmermans, K.R., Van Hattum, B., Kraak, M.H.S. y Davids, C. 1989. Trace metals in a littoral food web: concentrations in organisms, sediment and water. *Science of the Total Environment*. 87/88:477-494.
- Torres-Orozco, B.R. y Kobelkowsky, D.A. 1991. Los peces de México. *Universidad Autónoma de Metropolitana-Iztapalapa*. AGT Editor, S.A. México D.F.
- Trefry, J.H., Trocine, R.P., Naito, K.I. y Metz, S. 1996. Assessing the potencial for enhaced bioaccumulation of heavy metals from produced water discharged to the Gulf of Mexico. En *Produced water. Environmental issues and mitigation technologies.* Johnsen R.M. (Ed.). Plenum Press, New York, NY.
- Trudel, M. y Rasmussen, J.B. 1997. Modeling the elimination of mercury by fish. *Environmental Science and Technology*. 31:1716-1722.
- Tungare, S.M. y Sawant, A.D. 2002. Lead and cadmium in selected species of shrimp around the Mumbai coast, India. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 68:455–462.
- Turekian, K.K. y Wedepohl, K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geology Society of America Bulletin*. 72:175-192.
- Türkmen, A., Türkmen, M., Tepe, Y., Mazlum, Y. y Oymael, S. 2006. Metal concentrations in blue crab (*Callinectes sapidus*) and mullet (*Mugil cephalus*) in Iskenderun Bay, Northern East Mediterranean, Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 77:186-193.
- Tylmann, W., Golębiewski, R., Woźniak, P.R. y Czarnecka, K. 2007. Heavy metals in sediments as evidence for recent pollution and quasi-estuarine processes: an example from Lake Druzno, Poland. *Environmental Geology*. 53(1):35.46.

- Ure, A.M., Quevauviller, P., Muntau, H. y Griepink, B. 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European communities. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 51:135-151.
- US EPA. 1998. Guidelines for Ecological Risk Assesment. United States *Environmental Protection Agency*, Washington DC, USA.
- US EPA. 2008. Current National Recommended Water Quality Criteria. Priority Pollutants. http://www.epa.gov/waterscience/criteria/wqctable/.
- Valiela, I. 1995. Marine Ecological Processes. Second edition. Springer Verlag, New York. 686 p.
- Vallee, B. 1991. Introduction to metallothionein. *Biochemistry Pharmacology*. 31(12):137-143.
- Vaŝák, M. y Hasler, D.W. 2000. Metallothioneins-new structural and functional insights. *Current Opinion in Chemistry and Biology*. 4:177-183.
- Vaŝák, M. 2005. Advances in metallothionein structure and functions. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 19:13-17.
- Vazquez, F.G., Sharma, V.K., Mendoza, Q.A. y Hernandez, R. 2001. Metals in fish and shrimp of the Campeche Sound, Gulf of Mexico. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 67:756-762.
- Villares, R., Puente, X. y Carballeira, A. 2001. *Ulva* and *Enteromorpha* as indicators of heavy metal pollution. *Hydrobiologia*. 462:221-232.
- Villares, R., Puente, X. y Carballeira A. 2002. Seasonal variation and background levels of heavy metals in two green seaweeds *Environmental Pollution*. 119: 79-90.
- Wallace, W.G., Lopez, G.R. y Levington, J.S. 1998. Cadmium resistence in an oligocheate and its effects on cadmium trophic transfer to an omnivorous shrimp. *Marine Ecology Progress Series*. 172:225-237.
- Wang, W.X. 2002. Interactions of trace metals and different marine food chains. *Marine Ecology Progress Series*. 243: 295–309.
- Wang, W.X., Fisher, N.S. y Luoma, S.N. 1996. Kinetic determinations of trace element bioaccumulation in the mussel *Mytilus edulis*. *Marine Ecology Progress Series*. 140:91-113.
- Wang, W.X. y Fisher, N.S. 1999. Assimilation efficiencies of chemical contaminants in aquatic invertebrates: a synthesis. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 18:2034-2045.
- Wang, W.X. y Fisher, N.S. 1998. Accumulation of trace elements in marine copepods. *Limnology and Oceanography*. 43:273-283.
- Wang, W.X. y Fisher, N.S. 1999. Delineating metal accumulation pathways for aquatic invertebrates. *Science of the Total Environment*. 237/238:459-472.
- Wang, W.-L. and Yeh, H.-W. 2003. δ13C values in marine macroalgae from Taiwan. *Botanical Bulletin of Academia Sinica*. 44, 107-112.
- Wang, J., Huang, C.P. y Allen, H.E. 2003. Modeling heavy metal uptake by sludge particulates in the presence of dissolved organic matter. *Water Research*. 37:4835-4842.

- Whittaker, R.H. y Likens, G.E. 1975. The Biosphere and Man. In *Primary productivity of the Biosphere*, Lieth, H. y Whittaker, R.H. (Eds.). Springer-Verlag Inc. New York p.1-21.
- White, S.L. y Rainbow, P.S. 1986. A preliminary study of Cu-, Cd- and Zn-binding components in the hepatopancreas of *Palaemon elegans* (Crustacea: Decapoda). *Comparative Biochemistry and Physiology*. 80C:9-13.
- Wright, D.A. 1995. Trace metals and major ion interactions in aquatic animals. *Marine Pollition Bulletin*. 31(1-3):8-18.
- Wolterbeek, B. 2002. Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives. *Marine Pollution Bulletin*. 120:11-21.
- Wong, C.K., Wong, P.P.K. y Chu, L.M. 2001. Heavy Metal Concentrations in Marine Fishes Collected from Fish Culture Sites in Hong Kong. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 40:60-69.
- Xu, Y. y Wang, W.X. 2001. Individual responses of metal assimilation and regeneration by copepod *Calanus sinicus* to changes in food quantity. *Marine Ecology Progress Series*. 218:227-238.
- Xu, Y., Wang, W.X. y Hsieh, D.P.H. 2001. Influences of metal concentration in phytoplankton and seawater on metal assimilation and elimination in marine copepods. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 20:1067-1077.
- Yilmaz, A.B. 2003. Levels of heavy metals (Fe, Cu, Ni, Cr, Pb, and Zn) in tissue of *Mugil cephalus* and *Trachurus mediterraneus* from Iskenderun Bay, Turkey. *Environmental Research*. 92:277-281.
- Yu, Q., Matheickal, J.T., Yin, P., Kaewsarn, P., 1999. Heavy metal uptake capacities of common marine macro algal biomass. *Water Research*. 33:1534-1537.
- Yurkovskis, A. y Poikāne, R. 2008. Biogeochemical, physical and anthropogenic transformations in the Daugava River estuary and plume, and the open Gulf of Riga (Baltic Sea) indicated by major and trace elements. *Journal of Marine Systems*. 70:77-96.

Zar, J. 1984. Biostatistical análisis. Prentice-Hall. 2nd Ed. pp 718.

Zhang, L., Xin Ye, X., Feng, H., Jing, Y., Ouyang, T., Yu, X., Liang, R., Gao, C. y Chen, W. 2007. Heavy metal contamination in western Xiamen Bay sediments and its vicinity, China. *Marine Pollution Bulletin*. 54(7):974-982.

12. ANEXOS

ANEXO I

Resumen estadístico de las propiedades físicas y químicas de los sedimentos superficiales obtenidos durante los dos muestreos en sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán.

Sitio		Arenas (%)	Limos (%)	Arcillas (%)	CaCO ₃ (%)	C Org (%)	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn	AI
А	Prom	9.9 ^a	41.6 ^{ab}	48.4 ^b	5.0 ^a	4.3 ^{ab}	3.3 ^a	33.7 ^a	0.24 ^{ab}	51.1 ^a	218 ^a	4.7 ^{ab}
	DE	1.7	5.2	6.8	1.6	3.1	0.04	5.1	0.03	6.8	12.1	0.88
	% CV	16.8	12.5	14.0	31.5	72.1	1.4	15.1	12.4	13.3	5.6	18.9
	Mín	7.9	36.2	41.3	2.4	0.75	3.2	28.5	0.21	41.6	204	3.6
	Max	11.8	47.3	55.8	6.8	7.3	3.3	39.9	0.29	59.9	236	5.5
В	Prom	10.5 ^a	53.3 ^b	36.2 ^a	8.5 ^{ab}	6.4 ^b	3.2 ^a	35.0 ^{ab}	0.27 ^b	51.6 ^a	275 ^{ab}	4.1 ^a
	DE	1.4	3.0	3.1	4.9	3.0	0.08	4.8	0.04	5.7	27.2	0.31
	% CV	13.6	5.6	8.6	58.2	46.9	2.6	13.7	13.9	11.0	9.9	7.6
	Mín	8.8	49.0	33.5	4.8	3.9	3.1	28.1	0.20	46.7	250	3.7
	Max	12.3	55.8	40.3	15.8	10.7	3.3	41.6	0.29	56.8	315	4.4
С	Prom	10.0 ^a	31.4 ^a	58.6 ^b	7.9 ^{ab}	5.3 ^{ab}	3.3 ^a	35.8 ^{ab}	0.20 ^a	52.6 ^a	283 ^{ab}	4.5 ^a
	DE	1.5	7.3	6.6	3.0	3.6	0.02	7.0	0.01	6.0	38.1	0.66
	% CV	15.0	23.4	11.2	37.9	67.0	0.50	19.5	2.9	11.4	13.5	14.7
	Mín	8.4	24.2	45.5	4.6	1.9	3.3	28.3	0.19	46.7	248	4.1
	Max	12.7	45.3	63.1	14.2	11.9	3.4	46.7	0.21	61.6	343	5.7
D	Prom	9.6 ^a	34.4 ^a	56.0 ^b	9.2 ^b	5.4 ^{ab}	3.1 ^a	31.9 ^a	0.24 ^{ab}	54.0 ^a	218 ^a	6.1 ^b
	DE	2.2	8.0	7.8	5.0	1.6	0.08	0.59	0.04	10.2	54.5	0.51
	% CV	23.3	23.2	13.9	55.0	29.0	2.7	1.9	15.4	18.8	25.0	8.3
	Mín	7.8	20.6	46.7	3.1	3.9	3.0	31.5	0.20	41.3	175.	5.6
	Max	12.7	40.6	68.0	15.5	7.9	3.2	32.9	0.29	69.6	288	6.8

Tabla I-1. Resumen estadístico de los totales de arenas (%), limos (%), arcillas (%), de carbonatos (%), de materia orgánica (%) y de concentraciones de metales pesados (μg/g; excepto Al en %, base seca) en las muestras de sedimentos superficiales durante el muestreo de marzo-abril en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán¹.

¹ Diferente superíndice de los promedios por columna indica diferencia significativa (p<0.05).

Sitio		Arenas (%)	Limos (%)	Arcillas (%)	CaCO ₃ (%)	C Org (%)	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn	AI
А	Prom	7.7 ^a	36.7 ^a	55.5 ^b	5.3 ^{ab}	6.2 ^b	3.1 ^a	33.9 ^a	0.43 ^c	51.8 ^a	241 ^{ab}	5.1 ^{ab}
	DE	1.4	2.8	3.4	1.2	1.7	0.12	4.2	0.03	7.7	30.4	0.80
	% CV	18.4	7.7	6.1	23.2	26.8	3.9	12.4	5.8	14.9	12.6	15.8
	Mín	6.3	32.4	51.3	4.0	4.4	3.0	29.9	0.41	41.7	209	3.9
	Max	10.0	38.9	59.5	6.7	8.7	3.3	39.7	0.47	63.3	284	6.1
В	Prom	10.0 ^a	39.8 ^a	50.2 ^b	7.3 ^{ab}	5.9 ^b	3.3 ^a	40.1 ^{ab}	0.44 ^{cd}	49.6 ^a	305 ^{ab}	4.6 ^{ab}
	DE	1.6	5.5	4.5	4.0	0.77	0.09	3.9	0.02	9.2	29.3	0.53
	% CV	15.9	13.7	8.9	55.1	13.1	2.9	9.8	4.1	18.5	9.6	11.7
	Mín	8.0	33.0	45.2	5.2	5.0	3.1	36.7	0.42	40.0	271	3.9
	Max	12.3	45.8	56.7	14.4	6.9	3.4	46.8	0.46	60.1	332	5.4
С	Prom	9.5 ^a	35.1 ^a	55.4 ^b	5.3 ^{ab}	5.6 ^b	3.1 ^a	44.9 ^b	0.50 ^d	51.3 ^a	324 ^b	5.0 ^{ab}
	DE	2.2	5.9	4.0	1.4	2.7	0.10	4.9	0.05	7.4	75.4	0.82
	% CV	23.5	16.9	7.2	26.6	48.1	3.2	10.8	10.5	14.4	23.3	16.4
	Mín	7.0	29.4	50.6	3.6	2.5	3.0	38.3	0.46	40.0	204	4.1
	Max	11.6	42.2	59.4	7.1	9.7	3.2	50.0	0.57	60.0	400	6.2
D	Prom	9.6 ^a	39.4 ^a	50.9 ^b	4.9 ^a	2.8 ^a	3.2 ^a	32.8 ^a	0.45 ^{cd}	50.2 ^a	245 ^{ab}	5.0 ^{ab}
	DE	2.2	2.7	4.7	3.0	1.2	0.15	7.9	0.02	5.0	67.5	1.0
	% CV	23.2	6.8	9.2	60.9	44.0	4.7	24.1	5.0	10.0	27.5	19.9
	Mín	7.5	35.2	44.4	0.46	0.60	3.0	26.5	0.41	44.8	137	3.7
	Max	13.3	42.3	57.3	8.4	4.3	3.4	41.5	0.46	56.4	322	5.9

Tabla I-2. Resumen estadístico de los totales de arenas (%), limos (%), arcillas (%), de carbonatos (%), de materia orgánica (%) y de concentraciones de metales pesados (μg/g; excepto Al en %, base seca) en las muestras de sedimentos superficiales durante el muestreo de agosto-septiembre en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán¹.

¹ Diferente superíndice de los promedios por columna indica diferencia significativa (p<0.05).

ANEXO II

Análisis de componentes principales de las propiedades físicas y químicas totales de los sedimentos superficiales obtenidos durante los dos muestreos en sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán.

	Eigen	valores		Extra	acción de los entes principales
Componente	Eigenvalor	Eigenvalor acumulado		% Varianza total	% Varianza total acumulada
1	2.2	2.2		62.0	62.0
2	2.2 2.2 2.0 4.2			18.1	80.1
3	1.5	5.7		13.9	94.0
4	1.4	7.1		1.4	95.4
5	1.2	8.2		1.5	96.8
6	0.94	9.2		1.5	98.4
7	0.75	9.9		1.6	100.00

Tabla II-1. Eigenvalores y extracción de los componentes principales de las propiedades físicas y químicas de los sedimentos de los sitios del Estero de de Urías.

Tabla II-2. Cargas de las propiedades físicas y químicas de los sedimentos en los tres componentes principales.

Dropieded -	Compo	onentes prin	cipales
Propiedad -	1	2	3
Arenas	0.066	0.091	0.052
Limos	0.29	0.34	0.28
Arcillas	0.30	0.31	0.28
Materia orgánica	0.38	0.39	0.28
Carbonatos	-0.41	-0.37	-0.39
Cu	0.47	0.30	0.40
Zn	0.53	0.36	0.35
Cd	0.52	0.33	0.29
Pb	0.46	0.32	0.30
Hg	0.39	0.29	0.35
Al	0.35	0.41	0.32

ANEXO III

Resumen estadístico de la distribución de los metales estudiados en las fracciones geoquímicas en los sedimentos superficiales obtenidos durante los dos muestreos en sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán.

Sitio		FI		FII		FIII		FIV		Sum	atoria
		MzoAbr	AgoSep	MzoAbr	AgoSep	MzoAbr	AgoSep	MzoAbr	AgoSep	MzoAbr	AgoSep
А	Prom	0.56 ^b	0.46 ^{ab}	1.6 ^b	1.4 ^{ab}	0.10 ^a	0.12 ^a	1.4 ^a	1.4 ^a	3.6	3.3
	DE	0.00	0.04	0.13	0.11	0.01	0.04	0.31	0.01	-	-
	% CV	0.03	7.71	8.3	7.7	10.0	37.2	22.1	0.34	-	-
	Mín	0.56	0.40	1.4	1.2	0.09	0.10	1.1	1.4	0.10	0.10
	Max	0.56	0.48	1.7	1.4	0.10	0.20	1.9	1.4	1.9	1.4
В	Prom	0.52 ^{ab}	0.43 ^a	1.4 ^{ab}	1.30 ^{ab}	0.10 ^a	0.28 ^b	1.4 ^a	1.4 ^a	3.4	3.4
	DE	0.05	0.07	0.20	0.21	0.01	0.04	0.01	0.01	-	-
	% CV	8.87	16.6	13.6	16.59	10.0	16.0	0.10	0.21	-	-
	Mín	0.48	0.32	1.2	0.96	0.09	0.20	1.1	1.4	0.10	0.20
	Max	0.56	0.48	1.7	1.44	0.10	0.30	1.4	1.4	1.7	1.4
С	Prom	0.49 ^{ab}	0.46 ^{ab}	1.2 ^a	1.39 ^{ab}	0.13 ^a	0.14 ^a	1.5 ^a	1.4 ^a	3.3	3.4
	DE	0.03	0.10	0.01	0.31	0.05	0.05	0.32	0.01	-	-
	% CV	6.59	22.5	0.02	22.45	38.7	39.1	21.9	0.28	-	-
	Mín	0.48	0.32	1.2	0.96	0.10	0.10	0.94	1.4	0.10	0.10
	Max	0.56	0.56	1.2	1.68	0.20	0.20	1.8	1.4	1.8	1.7
D	Prom	0.48 ^{ab}	0.43 ^a	1.2 ^a	1.29 ^{ab}	0.10 ^a	0.16 ^a	1.3 ^a	1.46 ^a	3.1	3.3
	DE	0.00	0.04	0.01	0.13	0.01	0.05	0.31	0.01	-	-
	% CV	0.03	10.2	0.02	10.16	10.0	34.2	24.0	0.10	-	-
	Mín	0.48	0.40	1.2	1.20	0.09	0.10	1.1	1.4	0.10	0.10
	Max	0.48	0.48	1.2	1.44	0.10	0.20	1.8	1.4	1.8	1.4

Tabla III-1. Resumen estadístico de las concentraciones de cadmio (μg/g) en las fracciones geoquímicas en los sedimensuperficiales obtenidos durante los dos muestreos en sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán¹.

Sitio		FI		F	11	F	111	F	IV	Sum	atoria
		MzoAbr	AgoSep	MzoAbr	AgoSep	MzoAbr	AgoSep	MzoAbr	AgoSep	MzoAbr	AgoSep
А	Prom	9.7 ^a	9.1 ^a	5.7 ^{ab}	6.3 ^b	6.5 ^a	7.6 ^a	12.4 ^{ab}	10.1 ^{ab}	34.2	33.1
	DE	0.27	0.87	0.40	0.99	0.85	1.8	3.4	1.3	-	-
	% CV	2.8	9.6	7.1	15.7	13.2	24.3	27.6	12.9	-	-
	Mín	9.3	8.2	5.0	5.3	5.2	5.5	8.8	8.7	5.0	5.3
	Max	9.92	10.5	6.0	7.9	7.3	10.0	16.2	12.1	16.2	12.0
В	Prom	9.9 ^a	9.5 ^a	5.6 ^{ab}	4.3 ^{ab}	6.2 ^a	7.6 ^a	9.4 ^{ab}	15.4 ^b	31.0	36.9
	DE	0.43	4.1	0.23	1.6	0.39	2.0	0.34	5.6	-	-
	% CV	4.3	43.5	4.2	35.8	6.3	25.6	3.6	36.4	-	-
	Mín	9.4	3.6	5.3	2.4	5.8	5.2	8.9	7.7	5.3	2.4
	Max	10.4	14.2	5.8	6.0	6.6	9.7	9.5	21.3	10.4	21.3
С	Prom	9.8 ^a	12.5 ^a	5.4 ^{ab}	5.3 ^{ab}	6.3 ^a	5.9 ^a	12.5 ^{ab}	15.0 ^{ab}	34.1	38.6
	DE	0.33	2.7	0.20	2.8	0.60	0.94	6.1	3.9	-	-
	% CV	3.4	21.8	3.6	53.6	9.4	16.1	49.0	25.8	-	-
	Mín	9.7	9.4	5.0	2.6	5.7	4.3	6.1	11.3	5.0	2.6
	Max	10.3	14.9	5.5	9.5	7.1	6.8	20.0	20.9	20.0	20.9
D	Prom	10.5 ^a	11.5 ^a	5.7 ^{ab}	3.7 ^a	6.4 ^a	5.8 ^a	15.5 ^b	7.4 ^a	38.1	28.3
	DE	0.93	1.1	0.52	0.52	0.31	1.1	0.93	3.4	-	-
	% CV	8.8	9.5	9.1	14.2	4.9	19.1	6.0	46.1	-	-
	Mín	9.6	9.9	5.0	2.9	6.0	4.2	14.2	3.6	5.0	2.9
	Max	11.8	12.9	6.2	4.3	6.7	7.1	16.7	13.0	16.7	13.0

Tabla III-2. Resumen estadístico de las concentraciones de cobre (μg/g) en las fracciones geoquímicas en los sedimentos superficiales obtenidos durante los dos muestreos en sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán¹.

Sitio		FI		FII		FIII		FIV		Suma	atoria
		MzoAbr	AgoSep	MzoAbr	AgoSep	MzoAbr	AgoSep	MzoAbr	AgoSep	MzoAbr	AgoSep
А	Prom	0.059 ^{cd}	0.063 ^{cd}	0.057 ^a	0.092 ^b	0.052 ^a	0.094 ^b	0.054 ^a	0.157 ^c	0.22	0.40
	DE	0.010	0.010	0.001	0.020	0.013	0.033	0.022	0.019	-	-
	% CV	17.0	15.5	2.6	21.3	25.3	34.8	40.8	12.4	-	-
	Mín	0.053	0.053	0.056	0.067	0.045	0.057	0.037	0.134	0.037	0.053
	Max	0.077	0.079	0.060	0.109	0.075	0.120	0.088	0.185	0.088	0.18
В	Prom	0.055 ^{cd}	0.073 ^d	0.079 ^{ab}	0.090 ^b	0.066 ^{ab}	0.078 ^{ab}	0.040 ^a	0.103 ^b	0.20	0.34
	DE	0.001	0.009	0.023	0.013	0.003	0.012	0.005	0.015	-	-
	% CV	1.9	11.7	29.6	14.0	4.1	15.1	12.6	14.5	-	-
	Mín	0.054	0.067	0.059	0.077	0.062	0.064	0.034	0.088	0.03	0.06
	Max	0.057	0.088	0.105	0.107	0.068	0.088	0.045	0.123	0.10	0.12
С	Prom	0.017 ^a	0.053 ^{bc}	0.098 ^b	0.081 ^{ab}	0.080 ^{ab}	0.071 ^{ab}	0.053 ^a	0.233 ^d	0.25	0.44
	DE	0.002	0.013	0.027	0.014	0.014	0.024	0.014	0.002	-	-
	% CV	11.1	23.9	27.1	17.3	17.3	33.8	25.8	0.99	-	-
	Mín	0.015	0.038	0.063	0.069	0.067	0.045	0.038	0.231	0.015	0.038
	Max	0.020	0.072	0.140	0.104	0.098	0.091	0.070	0.235	0.14	0.23
D	Prom	0.051 ^{bc}	0.036 ^b	0.063 ^a	0.063 ^a	0.085 ^{ab}	0.068 ^{ab}	0.055 ^a	0.217 ^d	0.25	0.38
	DE	0.013	0.007	0.001	0.003	0.008	0.001	0.010	0.010	-	-
	% CV	25.7	20.6	2.0	4.9	9.5	1.7	17.6	4.7	-	-
	Mín	0.028	0.025	0.062	0.059	0.076	0.067	0.044	0.207	0.028	0.025
	Max	0.060	0.046	0.065	0.067	0.097	0.070	0.070	0.231	0.097	0.231

Tabla III-3. Resumen estadístico de las concentraciones de mercurio (μg/g) en las fracciones geoquímicas en los sedimentos superficiales obtenidos durante los dos muestreos en sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán¹.

Sitio		F	=1	F	FII	F	111	F	IV	Sum	atoria
		MzoAbr	AgoSep	MzoAbr	AgoSep	MzoAbr	AgoSep	MzoAbr	AgoSep	MzoAbr	AgoSep
А	Prom	3.5^{b}	3.6 ^b	15.4 ^a	19.9 ^c	3.3 ^a	4.1 ^{ab}	28.0 ^b	23.8 ^{ab}	50.2	51.3
	DE	0.40	0.09	0.73	3.8	0.09	0.96	1.1	6.1	-	-
	% CV	11.5	2.6	4.7	19.3	2.7	23.6	3.9	25.9	-	-
	Mín	2.8	3.4	14.1	13.2	3.2	2.7	26.0	16.3	2.8	2.7
	Max	3.8	3.7	16.0	22.5	3.4	5.4	28.6	32.7	28.6	32.7
В	Prom	4.0 ^{bc}	3.4 ^a	13.1 ^a	14.4 ^a	4.2 ^{abc}	5.4 ^{bc}	28.6 ^b	25.2 ^b	49.9	48.4
	DE	0.08	0.23	0.50	1.4	0.35	1.4	0.03	2.6	-	-
	% CV	2.0	6.7	3.8	9.6	8.3	25.7	0.10	10.4	-	-
	Mín	3.9	3.1	12.5	12.1	3.8	4.0	28.5	21.8	3.8	3.1
	Max	4.1	3.7	13.7	15.6	4.6	7.4	28.6	27.9	28.6	27.9
С	Prom	3.3 ^a	4.6 ^{cd}	17.2 ^{abc}	16.6 ^b	4.3 ^{abc}	3.4 ^a	28.7 ^b	24.4 ^{ab}	53.5	49.0
	DE	0.24	0.44	0.38	1.0	0.13	1.3	0.29	6.4	-	-
	% CV	7.4	9.6	2.2	6.3	2.9	38.2	1.0	26.2	-	-
	Mín	3.0	4.1	16.6	15.3	4.1	1.8	28.4	15.6	3.0	1.8
	Max	3.7	5.0	17.52	18.0	4.5	5.1	29.2	31.9	29.2	31.9
D	Prom	3.2 ^a	5.1 ^d	11.9 ^a	19.7 ^{bc}	3.3 ^a	5.9 ^c	28.7 ^b	17.7 ^a	47.2	48.3
	DE	0.10	0.37	0.60	0.86	0.70	0.80	0.29	3.2	-	-
	% CV	3.3	7.3	5.0	4.3	21.0	13.7	1.0	18.1	-	-
	Mín	3.1	4.5	11.5	18.5	2.7	4.6	28.5	12.9	2.7	4.5
	Max	3.4	5.4	13.0	20.9	4.5	6.5	29.2	21.1	29.2	21.1

Tabla III-4. Resumen estadístico de las concentraciones de plomo (μg/g) en las fracciones geoquímicas en los sedimentos superficiales obtenidos durante los dos muestreos en sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán¹.

Sitio		FI		FII		FIII		FIV		Sum	atoria
		MzoAbr	AgoSep	MzoAbr	AgoSep	MzoAbr	AgoSep	MzoAbr	AgoSep	MzoAbr	AgoSep
А	Prom	3.6 ^a	18.7 ^c	36.5 ^a	30.3 ^a	24.7 ^b	6.7 ^a	154 ^{ab}	167 ^{ab}	219	222
	DE	2.1	0.29	13.3	1.1	0.94	2.1	36.1	29.6	-	-
	% CV	57.7	1.5	36.5	3.6	3.8	31.9	23.4	17.8	-	-
	Mín	1.2	18.5	19.2	28.8	24.0	4.5	106	125	1.2	4.50
	Max	5.8	19.2	51.2	31.7	26.0	9.0	190	196	190	196
В	Prom	6.7 ^{abc}	20.1 ^c	40.0 ^a	37.4 ^a	25.0 ^b	6.9 ^a	143 ^{ab}	203.5 ^{ab}	215	268
	DE	1.0	0.39	8.0	0.95	0.68	0.51	5.2	79.4	-	-
	% CV	15.0	1.9	20.1	2.5	2.7	7.4	3.7	39.0	-	-
	Mín	5.4	19.5	32.0	36.5	24.0	6.5	136	106	5.4	6.5
	Max	7.7	20.5	51.2	38.4	25.3	7.5	147	278	147	278
С	Prom	7.5 ^{abc}	21.4 ^c	33.1 ^a	42.1 ^a	25.8 ^b	7.2 ^a	122 ^a	225 ^b	188	296
	DE	5.0	1.0	6.3	0.5	0.69	0.97	11.8	67.4	-	-
	% CV	66.8	4.8	19.0	1.2	2.7	13.5	9.7	29.9	-	-
	Mín	2.9	20.1	22.4	41.3	25.3	6.0	102	134	2.9	6.0
	Max	13.8	22.4	38.4	42.7	26.7	8.5	138	322	138	322
D	Prom	14.0 ^c	16.7 ^c	68.5 ^b	28.6 ^a	24.0 ^b	5.0 ^a	120 ^a	155 ^{ab}	227	205
	DE	11.2	1.2	19.3	0.43	0.94	0.93	11.7	32.2	-	-
	% CV	79.6	7.2	28.1	1.5	3.9	18.7	9.7	20.8	-	-
	Mín	4.2	16.0	35.2	27.8	22.7	4.0	112	113	4.2	4.0
	Max	26.6	18.9	83.1	28.8	25.3	6.0	140	199	140	199

Tabla III-5. Resumen estadístico de las concentraciones de zinc (μg/g) en las fracciones geoquímicas en los sedimentos superficiales obtenidos durante los dos muestreos en sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán.

ANEXO IV

Grado de piritización de los metales extraídos en las fracciones geoquímicas en los sedimentos superficiales obtenidos durante los dos muestreos en sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán.

Tabla IV-1. Porcentaje del grado de piritización de los metales (% GPM) calculados en los sedimentos superficiales obtenidos durante los dos muestreos en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán.

		(Cadmio				Cobre			Ν	/lercurio	1
Muestreo	Sitio	Reactiva	Pirita	% GPM	•	Reactiva	Pirita	% GPM	I	Reactiva	Pirita	% GPM
Marzo-	А	0.56	0.10	15.2	•	9.7	6.5	40.0		0.06	0.05	46.7
Abril	В	0.52	0.10	16.1		9.9	6.2	38.5		0.06	0.07	54.3
	С	0.49	0.13	21.3		9.8	6.3	39.3		0.02	0.08	82.8
	D	0.48	0.10	17.2	-	10.5	6.4	37.7		0.05	0.09	62.6
Agosto-	А	0.46	0.12	20.5	-	9.05	7.6	45.6		0.06	0.09	59.9
Septiembre	В	0.43	0.28	39.3		9.45	7.6	44.7		0.07	0.08	51.4
	С	0.46	0.14	23.2		12.45	5.9	32.0		0.05	0.07	57.6
	D	0.43	0.16	27.0	-	11.45	5.7	33.5		0.04	0.07	65.7
			Plomo				Zinc					
Muestreo	Sitio	Reactiva	Pirita	% GPM	•	Reactiva	Pirita	% GPM	I			
Marzo-	А	3.5	3.3	49.0	•	3.6	24.7	87.2				
Abril	В	4.0	4.2	51.6		6.7	25.0	78.9				
	С	3.3	4.3	56.7		7.5	25.8	77.5				
	D	3.2	3.3	50.9	-	14.0	24.0	63.1				
Agosto-	А	3.6	4.1	53.3	-	18.7	6.7	26.3				
Septiembre	В	3.4	5.4	61.2		20.2	6.9	25.6				
	С	4.6	3.4	43.0		21.4	7.2	25.1				
	D	5.1	5.9	53.6		16.7	5.0	23.0				

ANEXO V

Resumen estadístico de las concentraciones de metales totales y de extracción secuencial en los sedimentos superficiales, obtenidos durante los dos muestreos en sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán.

Sitio			Cd		Cu		Hg		Pb		Zn
		Total	Secuencial								
А	Prom	3.2	3.6	33.7	34.2	0.24	0.22	51.1	50.2	218	219
	DE	0.04	0.23	5.1	3.7	0.03	0.03	6.8	1.5	12.1	22.2
	% CV	1.4	6.4	15.1	10.9	12.4	11.3	13.3	3.0	5.6	10.1
	Mín	3.2	3.4	28.4	29.3	0.21	0.19	41.6	48.4	204	187
	Max	3.3	4.0	39.9	38.2	0.29	0.25	59.9	51.6	236	241
В	Prom	3.2	3.4	35.0	31.0	0.27	0.24	51.6	49.9	275	215
	DE	0.08	0.20	4.8	0.8	0.04	0.03	5.7	0.38	27.2	8.9
	% CV	2.6	5.9	13.7	2.6	13.9	12.1	11.0	0.75	9.9	4.1
	Mín	3.1	3.1	28.1	29.8	0.20	0.21	46.7	49.5	250	208
	Max	3.34	3.6	41.6	31.6	0.29	0.27	56.8	50.3	315	228
С	Prom	3.3	3.3	35.8	34.1	0.20	0.25	52.6	53.5	283	189
	DE	0.02	0.34	7.0	6.0	0.01	0.02	6.0	0.15	38.1	11.1
	% CV	0.50	10.2	19.5	17.6	2.9	6.9	11. 5	0.28	13.5	5.9
	Mín	3.3	2.7	28.3	27.2	0.19	0.23	46.7	53.2	248	176
	Max	3.4	3.7	46.7	41.2	0.21	0.28	61.6	53.7	343	205
D	Prom	3.1	3.1	31.9	38.1	0.24	0.25	54.0	47.2	218	227
	DE	0.08	0.31	0.59	2.0	0.04	0.02	10.2	0.99	54.5	27.6
	% CV	2.7	10.1	1.8	5.2	15.4	9.3	18.8	2.1	25.0	12.2
	Mín	3.0	2.8	31.5	35.6	0.20	0.22	41.3	45.8	175	180
	Max	3.2	3.6	32.9	40.7	0.29	0.28	69.6	48.3	288	251

Tabla V-1. Resumen estadístico de las concentraciones de metales totales y por extracción secuencial (μg/g, base seca) en las muestras de sedimentos superficiales durante el muestreo de marzo-abril en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán¹.

Sitio			Cd		Cu		Hg		Pb		Zn
		Total	Secuencial								
А	Prom	3.1	3.3	33.9	33.1	0.43	0.40	51.8	51.3	241	222
	DE	0.12	0.16	4.2	2.8	0.03	0.07	7.7	8.1	30.4	30.4
	% CV	3.9	4.7	12.4	8.5	5.8	16.7	14.9	15.9	12.6	13.7
	Mín	3.0	3.1	30.0	29.8	0.41	0.31	41.7	42.9	209	180
	Max	3.3	3.5	39.7	36.7	0.47	0.47	63.3	62.5	283	251
В	Prom	3.3	3.4	40.1	36.9	0.44	0.34	49.6	48.4	305	268
	DE	0.09	0.27	3.9	8.1	0.02	0.02	9.2	3.3	29.3	79.4
	% CV	2.8	8.1	9.8	21.9	4.1	4.9	18.5	6.8	9.6	29.6
	Mín	3.1	2.9	36.7	28.7	0.42	0.32	40.0	44.7	272	170
	Max	3.4	3.6	46.8	47.9	0.46	0.36	60.1	52.7	332	344
С	Prom	3.1	3.3	44.9	38.6	0.50	0.44	51.3	49.0	324	296
	DE	0.10	0.45	4.9	6.1	0.05	0.03	7.4	7.0	75.4	66.9
	% CV	3.2	13.3	10.8.	15.9	10.5	7.2	14.4	14.3	23.3	22.6
	Mín	3.0	2.7	38.3	28.1	0.46	0.40	40.0	37.8	204	206
	Max	3.2	3.8	50.0	43.9	0.57	0.48	60.0	55.0	400	393
D	Prom	3.2	3.2	32.8	28.3	0.45	0.38	50.2	48.3	245	205
	DE	0.15	0.21	7.9	3.3	0.02	0.01	5.0	2.8	67.5	32.6
	% CV	4.8	6.6	24.1	11.8	5.0	2.0	10.0	5.7	27.5	15.9
	Mín	3.0	3.1	26.5	24.4	0.41	0.37	44.8	45.3	137	162
	Max	3.4	3.5	41.5	32.5	0.46	0.39	56.4	52.7	322	249

Tabla V-2. Resumen estadístico de las concentraciones de metales totales y por extracción secuencial (μg/g, base seca) en las muestras de sedimentos superficiales durante el muestreo de agosto-septiembre en los sitios del sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán¹.

ANEXO VI

Correlaciones de Pearson entre las concentraciones de metales en la fase disuelta y suspendida de las aguas, y las concentraciones de los mismos en las organismos del fitoplancton y zooplancton, en las muestras obtenidas en el sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán.

Tabla VI. Correlaciones de Pearson entre las concentraciones de metales en la fase disuelta y suspendida de las aguas, y las concentraciones de los mismos en las organismos del fitoplancton y zooplancton, en las muestras obtenidas en el sistema lagunar Estero de Urías, Puerto de Mazatlán^{1,2}.

	Cadmio			Cobre		Mercurio			Plomo			Zinc								
	Dis	Susp	Fito	Zoo	Dis	Susp	Fito	Zoo	Dis	Susp	Fito	Zoo	Dis	Susp	Fito	Zoo	Dis	Susp	Fito	Zoo
Cd-FD	1.00																			
Cd-FS	-0.39	1.00																		
Cd-Fito	-0.09	0.66*	1.00																	
Cd-Zoo	-0.44	-0.03	-0.14	1.00																
Cu-FD	-0.03	-0.23	-0.43	0.23	1.00															
Cu-FS	0.12	0.17	-0.22	-0.26	-0.07	1.00														
Cu-Fito	0.00	0.15	0.10	0.28	0.22	-0.26	1.00													
Cu-Zoo	0.11	0.04	0.11	-0.07	0.43	-0.52*	0.35	1.00												
Hg-FD	-0.83*	0.43	0.28	0.49	0.11	-0.23	0.31	-0.02	1.00											
Hg-FS	-0.13	0.51*	0.73*	0.28	-0.12	-0.30	0.14	0.21	0.22	1.00										
Hg-Fito	-0.53*	-0.07	-0.27	0.50*	0.56*	-0.45	0.26	0.39	0.60*	-0.11	1.00									
Hg-Zoo	-0.45	0.18	0.11	0.58*	0.50*	-0.55*	0.53*	0.55*	0.56*	0.41	0.69*	1.00								
Pb-FD	0.17	0.46	0.51*	0.08	-0.42	-0.03	0.36	-0.01	0.09	0.47	-0.11	0.17	1.00							
Pb-FS	0.39	0.38	0.42	-0.63*	-0.14	0.42	0.11	0.06	-0.33	0.20	-0.59*	-0.19	0.36	1.00						
Pb-Fito	-0.23	0.55*	0.44	0.05	0.17	-0.23	0.56*	0.61*	0.34	0.54*	0.23	0.70*	0.45	0.41	1.00					
Pb-Zoo	-0.19	-0.49	-0.39	0.78*	0.22	-0.45	0.02	-0.12	0.21	-0.03	0.53*	0.31	-0.16	-0.87*	-0.36	1.00				
Zn-FD	-0.34	0.37	0.37	0.20	0.03	-0.58*	0.41	0.71*	0.50*	0.41	0.44	0.58*	0.22	-0.20	0.66*	0.01	1.00			
Zn-FS	-0.44	0.20	0.25	0.71*	0.12	-0.65*	0.44	0.43	0.57*	0.55*	0.54*	0.83*	0.29	-0.43	0.56*	0.48	0.75*	1.00		
Zn-Fito	-0.05	0.22	0.53*	-0.14	0.08	-0.26	0.59*	0.18	0.37	0.27	0.12	0.25	0.30	0.35	0.41	-0.27	0.25	0.10	1.00	
Zn-Zoo	-0.75*	0.45	-0.07	0.23	0.21	0.10	0.05	0.28	0.55*	0.08	0.45	0.43	-0.18	-0.16	0.49	-0.11	0.52*	0.38	-0.15	1.00

¹. Dis: fase disuelta; Susp: fase suspendida; Fito: fitoplancton; Zoo: zooplancton; FD: fase disuelta del agua; FS: fase suspendida del agua.

². Valores con asterisco (*) correlacionan significativamente a p<0.05.

ANEXO VII

Factores de bioconcentración en las especies de macroalgas muestreadas durante los dos períodos (Marzo-Abril y Agosto-Septiembre) en el sistema lagunar Estero de Urías.

Metal	Muestreo	Macroalga	Sitio A	Sitio B	Sitio C	Sitio D
Cd	Marzo-	U. lactuca	526 ± 71	650 ± 28	238 ± 9.1	164 ± 41.2
	Abril	U. intestinalis			473 ± 4.4	
		U. lobata			1613 ± 21.8	
		G. crispata	609 ± 95.5			315 ± 80.9
		C. serticularioides		366 ± 13.9	211 ± 1.1	
	Agosto-	G. vermicullophylla	628 ± 12.0	333 ± 13.0	471 ± 18.0	
	Septiembre	G. turgida				779 ± 21.2
		C. serticularioides		421 ± 3.3	622 ± 38.3	
		C. linum		466 ± 41.3	388 ± 25.8	
Cu	Marzo-	U. lactuca	1541.4 ± 12.5	2967 ± 108	5282 ± 40.1	2148 ± 5.4
	Abril	U. intestinalis			2952 ± 108	
		U. lobata			4576 ± 91.8	
		G. crispata	1530 ± 15.9			1073 ± 2.7
		C. serticularioides		2758 ± 360	3647 ± 207	
	Agosto-	G. vermicullophylla	923 ± 60.2	824 ± 114	2121 ± 1028	
	Septiembre	G. turgida				1120 ± 53
		C. serticularioides		929 ± 23.1	2190 ± 1103	
		C. linum		882 ± 75.5	877 ± 138	
Hg	Marzo-	U. lactuca	18.8 ± 1.0	35.8 ± 2.6	64.4 ± 16.2	15.3 ± 2.7
	Abril	U. intestinalis			38.6 ± 1.0	
		U. lobata			41.2 ± 0.4	
		G. crispata	30.9 ± 3.4			13.9 ± 0.1
		C. serticularioides		28.4 ± 1.9	47.1 ± 15.1	
	Agosto-	G. vermicullophylla	38.3 ± 2.7	29.8 ± 3.0	17.5 ± 0.9	
	Septiembre	G. turgida				15.0 ± 0.1
	-	C. serticularioides		19.7 ± 1.8	23.7 ± 4.1	
		C. linum		40.9 ± 0.1	63.9 ± 3.6	

Tabla VII-1. Factores de bioconcentración (promedio ± DE) de Cd, Cu y Hg en las muestras de macroalgas muestreadas en los dos períodos en el Estero de Urías, Puerto de Mazatlán.

Metal	Muestreo	Macroalga	Sitio A	Sitio B	Sitio C	Sitio D
Pb	Marzo-	U. lactuca	611 ± 59.0	1168 ± 440	2179 ± 1081	668 ± 15
	Abril	U. intestinalis			1039 ± 383	
		U. lobata			1369 ± 437	
		G. crispata	571 ± 93			811 ± 33
		C. serticularioides		1211 ± 715	1251 ± 711	
	Agosto-	G. vermicullophylla	3346 ± 556	1595 ± 281	1569 ± 979	
	Septiembre	G. turgida				1984 ± 406
		C. serticularioides		716 ± 149	2294 ± 1451	
		C. linum		4686.6 ± 664.7	3011 ± 533	
Zn	Marzo-	U. lactuca	11677 ± 2790	21579 ± 2519	46615 ± 2726	9879 ± 298
	Abril	U. intestinalis			29585 ± 232	
		U. lobata			66085 ± 1990	
		G. crispata	18504 ±1283			11107 ± 224
		C. serticularioides		35632 ± 1188	41114 ± 133	
	Agosto-	G. vermicullophylla	2332 ± 113	6581 ± 600	2522 ± 218	
	Septiembre	G. turgida				1797 ± 96
		C. serticularioides		12999 ± 2573	4750 ± 41	
		C. linum		8509 ± 70	30595 ± 4827	

Tabla VII-2. Factores de bioconcentración (promedio ± DE) de Pb y Zn en las muestras de macroalgas muestreadas en los dos períodos en el Estero de Urías, Puerto de Mazatlán.

ANEXO VIII

Factores de bioacumulación y de bioconcentración de los metales en los tejidos de organismos de lisa *Mugil cephalus* recolectados durante los dos períodos (Marzo-Abril y Agosto-Septiembre) en el sistema lagunar Estero de Urías.

Metal	Muestreo	Sitio Músculo		Estómago	Hígado		
Cd	Marzo-	А	0.07 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.76 ± 0.04		
	Abril	В	0.11 ± 0.04	0.07 ± 0.02	0.72 ± 0.08		
		С	0.09 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.44 ± 0.07		
		D	0.09 ± 0.01	0.13 ± 0.01	0.86 ± 0.01		
	Agosto-	A	0.12 ± 0.02	0.13 ± 0.02	1.6 ± 0.03		
	Septiembre	В	0.13 ± 0.03	0.13 ± 0.02	1.5 ± 0.68		
		С	0.19 ± 0.02	0.20 ± 0.02	2.1 ± 0.46		
		D	0.16 ± 0.03	0.16 ± 0.03	1.6 ± 0.40		
Cu	Marzo-	A	0.06 ± 0.01	0.31 ± 0.01	91.8 ± 3.7		
	Abril	В	0.06 ± 0.01	0.38 ± 0.01	63.1 ± 1.5		
		С	0.06 ± 0.02	0.25 ± 0.01	56.6 ± 1.3		
		D	0.06 ± 0.01	0.36 ± 0.01	42.3 ± 3.2		
	Agosto-	A	0.05 ± 0.02	0.63 ± 0.08	25.8 ± 0.9		
	Septiembre	В	0.07 ± 0.01	0.96 ± 0.20	12.0 ± 2.1		
		С	0.07 ± 0.02	1.0 ± 0.11	13.7 ± 1.8		
		D	0.08 ± 0.02	1.1 ± 0.03	14.6 ± 0.8		
Hg	Marzo-	A	0.21 ± 0.08	1.6 ± 0.51	1.4 ± 0.44		
	Abril	В	0.35 ± 0.01	2.0 ± 0.04	1.7 ± 0.10		
		С	0.27 ± 0.05	2.3 ± 0.18	2.6 ± 0.36		
		D	0.21 ± 0.01	1.3 ± 0.30	1.8 ± 0.27		
	Agosto-	A	0.20 ± 0.09	0.65 ± 0.06	1.7 ± 0.87		
	Septiembre	В	0.27 ± 0.07	0.22 ± 0.07	2.6 ± 0.42		
		С	0.36 ± 0.15	0.48 ± 0.12	3.3 ± 0.96		
		D	0.35 ± 0.02	0.52 ± 0.01	5.7 ± 0.29		
Pb	Marzo-	А	0.35 ± 0.03	0.16 ± 0.04	0.12 ± 0.01		
	Abril	В	0.27 ± 0.02	0.09 ± 0.01	0.06 ± 0.01		
		С	0.27 ± 0.01	0.12 ± 0.03	0.10 ± 0.01		
		D	0.36 ± 0.03	0.16 ± 0.02	0.07 ± 0.02		
	Agosto-	A	0.27 ± 0.05	0.18 ± 0.02	0.09 ± 0.03		
	Septiembre	В	0.14 ± 0.06	0.18 ± 0.02	0.10 ± 0.05		
		С	0.12 ± 0.02	0.19 ± 0.05	0.11 ± 0.03		
		D	0.16 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.10 ± 0.01		
Zn	Marzo-	А	0.17 ± 0.01	1.3 ± 0.01	3.0 ± 0.01		
	Abril	В	0.18 ± 0.03	1.1 ± 0.06	2.7 ± 0.22		
		С	0.13 ± 0.02	1.1 ± 0.20	1.9 ± 0.36		
	_	D	0.16 ± 0.03	1.0 ± 0.18	2.0 ± 0.51		
	Agosto-	Α	0.11 ± 0.01	0.67 ± 0.07	2.0 ± 0.32		
	Septiembre	В	0.08 ± 0.02	0.50 ± 0.05	2.5 ± 0.24		
		С	0.07 ± 0.01	0.47 ± 0.02	2.3 ± 0.15		
		D	0.09 ± 0.01	0.64 ± 0.07	3.1 ± 0.28		

Tabla VIII-1. Factores de bioacumulación (promedio ± DE) de los metales en músculo, estómago e hígado de lisa recolectadas en los sitios del Estero de Urías, Puerto de Mazatlán.
Muestreo	Sitio	Cadmio	Cobre	Mercurio	Plomo	Zinc
Marzo-	А	15.1 ± 2.6	399 ± 25.7	72.8 ± 3.0	179 ± 2.7	10326 ± 568
Abril	В	12.6 ± 1.8	529 ± 17.7	75.2 ± 4.0	81.5 ± 20.7	6320 ± 224
	С	12.8 ± 0.43	499 ± 34.8	85.1 ± 2.9	78.9 ± 1.2	9940 ± 511
	D	17.3 ± 1.34	740 ± 60.6	82.3 ± 29.4	98.4 ± 14.9	9247 ± 49.4
Agosto-	А	39.1 ± 0.01	535 ± 57.9	58.5 ± 4.2	181 ± 19.4	5513 ± 25.5
Septiembre	В	59.4 ± 6.2	274 ± 144	90.5 ± 24.0	203 ± 22.2	2288 ± 374
	С	59.4 ± 1.1	544 ± 120	68.0 ± 3.9	163 ± 34.1	1962 ± 79.7
	D	49.9 ± 1.1	287 ± 36	56.6 ± 1.4	84.7 ± 0.04	1852 ± 40.5

Tabla VIII-2. Factores de bioconcentración (promedio ± DE) de los metales en las branquias de lisa recolectadas en los sitios del Estero de Urías, Puerto de Mazatlán.

ANEXO IX

Factores de bioacumulación y de bioconcentración de los metales en los tejidos de organismos de mojarra *Gerres cinereus* recolectados durante los dos períodos (Marzo-Abril y Agosto-Septiembre) en el sistema lagunar Estero de Urías.

Metal	Muestreo	Sitio	Músculo	Estómago	Hígado
Cd	Marzo-	А	0.07 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.19 ± 0.01
	Abril	В	0.08 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.17 ± 0.02
		С	0.08 ± 0.01	0.11 ± 0.02	0.10 ± 0.01
		D	0.09 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.15 ± 0.01
	Agosto-	А	0.11 ± 0.01	0.12 ± 0.04	0.38 ± 0.05
	Septiembre	В	0.10 ± 0.03	0.15 ± 0.07	0.49 ± 0.15
		С	0.17 ± 0.02	0.29 ± 0.01	0.74 ± 0.09
		D	0.13 ± 0.03	0.25 ± 0.06	0.58 ± 0.13
Cu	Marzo-	A	0.09 ± 0.01	0.48 ± 0.01	0.42 ± 0.03
	Abril	В	0.06 ± 0.01	0.36 ± 0.03	0.37 ± 0.01
		С	0.06 ± 0.01	0.33 ± 0.01	0.31 ± 0.02
		D	0.06 ± 0.02	0.42 ± 0.01	0.49 ± 0.01
	Agosto-	А	0.08 ± 0.01	0.37 ± 0.01	0.39 ± 0.03
	Septiembre	В	0.10 ± 0.02	0.33 ± 0.06	0.29 ± 0.06
		С	0.11 ± 0.01	0.33 ± 0.04	0.31 ± 0.05
		D	0.13 ± 0.03	0.36 ± 0.01	0.34 ± 0.04
Hg	Marzo-	A	0.81 ± 0.24	0.63 ± 0.21	0.67 ± 0.22
	Abril	В	0.86 ± 0.02	0.62 ± 0.01	0.50 ± 0.01
		С	0.76 ± 0.23	1.01 ± 0.14	1.8 ± 0.20
		D	0.41 ± 0.07	0.73 ± 0.14	0.82 ± 0.19
	Agosto-	A	1.1 ± 0.22	0.54 ± 0.07	0.68 ± 0.05
	Septiembre	В	1.1 ± 0.13	0.41 ± 0.02	0.89 ± 0.11
		С	2.5 ± 0.75	0.64 ± 0.17	1.1 ± 0.28
		D	1.9 ± 0.06	0.70 ± 0.01	1.1 ± 0.01
Pb	Marzo-	A	0.30 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.04 ± 0.01
	Abril	В	0.26 ± 0.03	0.08 ± 0.01	0.02 ± 0.01
		C	0.21 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.01 ± 0.01
		D	0.26 ± 0.02	0.11 ± 0.02	0.03 ± 0.01
	Agosto-	A	0.22 ± 0.03	0.20 ± 0.06	0.08 ± 0.01
	Septiembre	В	0.15 ± 0.03	0.22 ± 0.05	0.10 ± 0.02
		C	0.16 ± 0.04	0.28 ± 0.08	0.10 ± 0.03
_		D	0.12 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.07 ± 0.01
Zn	Marzo-	A	0.22 ± 0.01	0.77 ± 0.01	0.83 ± 0.01
	Abril	В	0.25 ± 0.02	0.72 ± 0.05	0.56 ± 0.05
		C	0.28 ± 0.05	0.62 ± 0.11	0.40 ± 0.07
		D	0.23 ± 0.04	0.77 ± 0.14	0.77 ± 0.14
	Agosto-	A	0.15 ± 0.02	0.81 ± 0.10	0.74 ± 0.10
	Septiembre	B	0.09 ± 0.01	0.95 ± 0.01	0.82 ± 0.01
		C	0.07 ± 0.01	0.90 ± 0.08	1.0 ± 0.08
		D	0.12 ± 0.02	1.2 ± 0.13	1.4 ± 0.14

Tabla IX-1. Factores de bioacumulación (promedio ± DE) de los metales en músculo, estómago e hígado de mojarra recolectadas en los sitios del Estero de Urías, Puerto de Mazatlán.

Muestreo	Sitio	Cadmio	Cobre	Mercurio	Plomo	Zinc
Marzo-	А	10.7 ± 2.8	247 ± 11.0	18.7 ± 1.4	24.6 ± 0.57	10390 ± 119
Abril	В	16.2 ± 3.0	534 ± 15.2	10.7 ± 3.4	32.1 ± 0.45	10000 ± 431
	С	11.7 ± 1.0	349 ± 24.3	20.3 ± 0.70	28.4 ± 2.5	8683 ± 125
	D	10.4 ± 2.0	395 ± 3.4	23.2 ± 1.6	23.6 ± 1.8	9264 ± 82.9
Agosto-	А	25.6 ± 3.6	448 ± 55.1	16.4 ± 1.2	119 ± 57.9	5982 ± 17.7
Septiembre	В	32.6 ± 0.47	406 ± 111	13.4 ± 0.11	218 ± 8.7	3448 ± 72.4
	С	32.3 ± 2.1	704 ± 147	8.3 ± 0.16	203 ± 33.5	3614 ± 176
	D	34.0 ± 1.2	416 ± 10.2	13.9 ± 0.30	100 ± 2.8	3388 ± 87.7

Tabla IX-2. Factores de bioaconcentración (promedio ± DE) de los metales en las branquias de mojarra recolectadas en los sitios del Estero de Urías, Puerto de Mazatlán.

ANEXO X

Factores de bioacumulación y de bioconcentración de los metales en los tejidos de organismos de pargo *Lutjanus argentiventris* recolectados durante los dos períodos (Marzo-Abril y Agosto-Septiembre) en el sistema lagunar Estero de Urías.

Metal	Muestreo	Sitio	Músculo	Estómago	Hígado
Cd	Marzo-	А	0.08 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.06 ± 0.01
	Abril	В	0.10 ± 0.02	0.06 ± 0.01	0.23 ± 0.02
		С	0.10 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.18 ± 0.02
		D	0.07 ± 0.01	0.04 ± 0.02	0.14 ± 0.01
	Agosto-	А	0.11 ± 0.02	0.07 ± 0.02	0.13 ± 0.01
	Septiembre	В	0.12 ± 0.03	0.07 ± 0.03	0.07 ± 0.03
		С	0.18 ± 0.02	0.11 ± 0.02	0.11 ± 0.01
		D	0.14 ± 0.03	0.10 ± 0.02	0.07 ± 0.01
Cu	Marzo-	Α	0.06 ± 0.01	0.70 ± 0.02	0.31 ± 0.01
	Abril	В	0.06 ± 0.02	0.97 ± 0.07	0.88 ± 0.02
		С	0.06 ± 0.01	1.3 ± 0.07	0.72 ± 0.08
		D	0.06 ± 0.02	2.0 ± 0.10	0.33 ± 0.03
	Agosto-	Α	0.07 ± 0.01	1.4 ± 0.11	0.25 ± 0.01
	Septiembre	В	0.07 ± 0.02	0.82 ± 0.29	0.14 ± 0.04
		С	0.07 ± 0.02	0.86 ± 0.13	0.14 ± 0.02
		D	0.07 ± 0.01	0.90 ± 0.02	0.14 ± 0.01
Hg	Marzo-	Α	0.94 ± 0.27	0.45 ± 0.14	0.49 ± 0.14
	Abril	В	2.5 ± 0.06	0.46 ± 0.01	0.50 ± 0.01
		С	2.5 ± 0.33	0.53 ± 0.08	0.55 ± 0.04
		D	1.3 ± 0.32	0.46 ± 0.11	0.37 ± 0.08
	Agosto-	Α	1.1 ± 0.09	0.45 ± 0.06	0.78 ± 0.14
	Septiembre	В	1.4 ± 0.17	1.4 ± 0.15	1.2 ± 0.15
		С	2.0 ± 0.58	1.9 ± 0.53	2.4 ± 0.69
		D	2.5 ± 0.12	0.86 ± 0.06	2.6 ± 0.12
Pb	Marzo-	A	0.36 ± 0.04	0.04 ± 0.01	0.06 ± 0.01
	Abril	В	0.31 ± 0.04	0.04 ± 0.02	0.04 ± 0.01
		С	0.29 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.04 ± 0.01
		D	0.24 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.06 ± 0.01
	Agosto-	A	0.24 ± 0.04	0.12 ± 0.02	0.08 ± 0.02
	Septiembre	В	0.22 ± 0.04	0.12 ± 0.01	0.11 ± 0.02
		С	0.22 ± 0.06	0.14 ± 0.06	0.11 ± 0.03
		D	0.17 ± 0.01	0.12 ± 0.01	0.09 ± 0.01
Zn	Marzo-	A	0.19 ± 0.01	0.78 ± 0.01	0.49 ± 0.01
	Abril	В	0.16 ± 0.01	0.81 ± 0.05	1.1 ± 0.09
		С	0.14 ± 0.03	0.57 ± 0.10	0.71 ± 0.11
		D	0.15 ± 0.03	0.66 ± 0.13	0.55 ± 0.10
	Agosto-	А	0.09 ± 0.03	0.52 ± 0.08	0.69 ± 0.13
	Septiembre	В	0.09 ± 0.01	0.51 ± 0.01	0.92 ± 0.01
		С	0.07 ± 0.01	0.50 ± 0.04	0.87 ± 0.05
		D	0.10 ± 0.01	0.65 ± 0.04	1.18 ± 0.11

Tabla X-1. Factores de bioacumulación (promedio ± DE) de los metales en músculo, estómago e hígado de pargo recolectados en los sitios del Estero de Urías, Puerto de Mazatlán.

Tabla X-2. Factores de bioaconcentración (promedio ± DE) de los metales en las branquias de pargo recolectados en los sitios del Estero de Urías, Puerto de Mazatlán.

Muestreo	Sitio	Cadmio	Cobre	Mercurio	Plomo	Zinc
Marzo-	А	13.7 ± 0.19	308 ± 13.7	37.8 ± 3.1	62.7 ± 4.8	7400 ± 305
Abril	В	16.4 ± 5.5	536 ± 17.9	29.0 ± 0.97	19.2 ± 0.20	8735 ± 191
	С	10.2 ± 0.45	497 ± 34.6	19.8 ± 0.15	28.9 ± 3.7	8639 ± 122
	D	12.3 ± 0.17	491 ± 4.3	23.0 ± 1.8	24.0 ± 9.89	6526.3 ± 53.2
Agosto-	А	33.5 ± 4.8	427.1 ± 1.50	36.7 ± 5.7	84.4 ± 13.8	4249 ± 13.9
Septiembre	В	46.6 ± 1.4	250 ± 86.9	62.7 ± 0.80	146 ± 15.8	2415 ± 44.1
	С	46.2 ± 2.7	491 ± 103	65.2 ± 4.3	144 ± 33.2	2140 ± 67.0
	D	40.8 ± 1.6	286 ± 18.6	55.0 ± 0.50	43.9 ± 3.3	1923 ± 13.1

ANEXO XI

Factores de bioacumulación y de bioconcentración de los metales en los tejidos de organismos de roncacho *Haemulopsis leuciscus* recolectados durante el período de Agosto-Septiembre en el sistema lagunar Estero de Urías.

Metal	Sitio	Músculo	Estómago	Hígado
Cd	А	0.14 ± 0.02	0.11 ± 0.02	0.08 ± 0.01
	В	0.11 ± 0.04	0.14 ± 0.01	0.07 ± 0.02
	С	0.16 ± 0.02	0.29 ± 0.03	0.20 ± 0.02
	D	0.13 ± 0.03	0.07 ± 0.02	0.08 ± 0.02
Cu	А	0.07 ± 0.01	0.70 ± 0.12	0.27 ± 0.02
	В	0.07 ± 0.02	0.83 ± 0.16	0.25 ± 0.06
	С	0.08 ± 0.03	0.83 ± 0.12	0.25 ± 0.04
	D	0.08 ± 0.01	0.93 ± 0.02	0.28 ± 0.02
Hg	А	1.0 ± 0.11	0.44 ± 0.04	0.22 ± 0.02
	В	1.3 ± 0.16	0.51 ± 0.06	0.33 ± 0.02
	С	2.0 ± 0.68	0.66 ± 0.18	0.48 ± 0.15
	D	1.6 ± 0.01	0.68 ± 0.03	0.49 ± 0.01
Pb	А	0.23 ± 0.04	0.20 ± 0.03	0.08 ± 0.01
	В	0.21 ± 0.03	0.11 ± 0.03	0.07 ± 0.01
	С	0.21 ± 0.06	0.24 ± 0.07	0.07 ± 0.02
	D	0.17 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.04 ± 0.01
Zn	А	0.07 ± 0.01	0.32 ± 0.05	0.78 ± 0.11
	В	0.07 ± 0.02	0.33 ± 0.01	0.80 ± 0.02
	С	0.07 ± 0.01	0.32 ± 0.02	0.76 ± 0.07
	D	0.08 ± 0.01	0.44 ± 0.05	0.98 ± 0.06

Tabla XI-1. Factores de bioacumulación (promedio ± DE) de los metales en músculo, estómago e hígado de roncacho recolectados en los sitios del Estero de Urías, Puerto de Mazatlán.

Tabla XI-2. Factores de	bioaconcentración (prome	edio ± DE) de los	s metales en las	s branquias de re	oncacho
colectados e	n los sitios del Estero de	Urías, Puerto de	e Mazatlán.		

Sitio	Cadmio	Cobre	Mercurio	Plomo	Zinc
А	35.4 ± 0.89	285 ± 63.0	44.5 ± 4.1	222 ± 19.8	1690 ± 24.6
В	45.7 ± 5.6	293 ± 70.1	56.0 ± 0.73	141 ± 21.7	2041 ± 26.6
С	39.5 ± 2.4	532 ± 111	54.1 ± 2.8	117 ± 24.3	1688 ± 70.4
D	35.9 ± 4.9	276 ± 16.7	50.4 ± 0.10	44.6 ± 4.1	1612 ± 31.0

ANEXO XII

Concentración de los metales en los diferentes grupos de organismos recolectados durante los dos períodos en el sistema lagunar Estero de Urías.



Figura XII-1. Concentración de metales pesados en los grupos de organismos colectados durante el muestreo de marzoabril en el sistema lagunar Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa. Los grupos de organismos fueron: Autótrofos: 1. Sestón, 2. Macroalgas, 3. Mangles; 4. Zooplancton; Detritívoro: 5. Lisa; Omnívoros: 6. Camarón, 7. Jaiba; Carnívoros: 8. Mojarra, 9. Pargo; y Filtradores: 10. Mejillón, 11. Ostión. Diferente letra por grupo de organismos indica diferencia significativa (p<0.05).



Figura XII-2. Concentración de metales pesados en los grupos de organismos colectados durante el muestreo de agosto-septiembre en el sistema lagunar Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa. Los grupos de organismos fueron: Autótrofos: 1. Sestón, 2. Macroalgas, 3. Mangles; 4. Zooplancton; Detritívoro: 5. Lisa; Omnívoros:
6. Camarón, 7. Jaiba; Carnívoros: 8. Mojarra, 9. Pargo; y Filtradores: 10. Mejillón, 11. Ostión. Diferente letra por grupo de organismos indica diferencia significativa (p<0.05).

ANEXO XIII

Concentraciones y modelos de transferencia trófica de los metales, entre los diferentes organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa.



Figura XIII-1. Concentraciones y modelo de transferencia trófica de Cd entre los diferentes organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa. El promedio de concentración (μg/g) se presenta debajo de cada componente. Los FBC se presentan en las lineas punteadas y los FBM en las líneas continuas.



Figura XIII-2. Concentraciones y modelo de transferencia trófica de Cu entre los diferentes organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa. El promedio de concentración (μg/g) se presenta debajo de cada componente. Los FBC se presentan en las lineas punteadas y los FBM en las líneas continuas.



Figura XIII-3 Concentraciones y modelo de transferencia trófica de Hg entre los diferentes organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa. El promedio de concentración (μg/g) se presenta debajo de cada componente. Los FBC se presentan en las lineas punteadas y los FBM en las líneas continuas.



Figura XIII-4. Concentraciones y modelo de transferencia trófica de Pb entre los diferentes organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa. El promedio de concentración (μg/g) se presenta debajo de cada componente. Los FBC se presentan en las lineas punteadas y los FBM en las líneas continuas.



Figura XIII-5. Concentraciones y modelo de transferencia trófica de Zn entre los diferentes organismos recolectados en el sistema Estero de Urías, Mazatlán, Sinaloa. El promedio de concentración (μg/g) se presenta debajo de cada componente. Los FBC se presentan en las lineas punteadas y los FBM en las líneas continuas.

ANEXO XIV

Artículo "Bulk and Bioavailable Heavy Metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) in Surface Sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf of California)", publicado en la revista Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.

Bulk and Bioavailable Heavy Metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) in Surface Sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf of California)

Martín E. Jara-Marini · Martín F. Soto-Jiménez · F. Páez-Osuna

Received: 30 May 2007 / Accepted: 10 December 2007 / Published online: 13 January 2008 © Springer Science+Business Media, LLC 2008

Abstract This work evaluates current metal concentrations (Cd, Cu, Pb and Zn) and the operational bio-available chemical extraction fraction in surface sediments in Mazatlán Harbor in Northwest México. Sediment samples were also analyzed for organic carbon, carbonates and particle size. Ranges of bulk metal were as follows: Cd from 3.1 to 3.3 µg/g, Cu from 31.9 to 44.9 µg/g, Pb from 49.6 to 54.0 µg/g, and Zn from 217.8 to 323.5 µg/g. In terms of biological effects, metals concentrations in the sediments lie between the low and median ranges of the mean quality guideline criteria. Comparatively, the metals concentrations increased from 1983 to 1994 and then for 2006, except Pb and Cd that decreased in the last period of time. The bio-available fraction of metals increased from 1983 to 1994, but only bio-available Cu increased from 1994 to 2006, due to mobilization of this metal from the organic matter-sulfide phase.

Keywords Surface sediment · Heavy metals · Enrichment factor · Bio-available fraction

Metals arrive at coastal lagoons from a variety of natural and anthropogenic sources. Most of the metals reaching the coastal zone are accumulated mainly in bottom sediments.

M. E. Jara-Marini

M. F. Soto-Jiménez · F. Páez-Osuna (⊠) Unidad Académica Mazatlán, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 811, Mazatlan 82000, Sinaloa, Mexico e-mail: paezos@servidor.unam.mx Because metals are some of the most persistent contaminants in the environment, they may progressively accumulate in sediments. The mobility of metals from sediments to the water column and their consequent bioavailability and toxicity to marine life depends on their geochemical partitioning (Tessier et al. 1979; Luoma 1989). Thus, knowledge of this process is of critical importance in assessing the harmful potential of metals in aquatic environments.

Mazatlán Harbor is located in Northwest México, in the Pacific coast along the SE Gulf of California, within a coastal lagoon system known as "Estero de Urías". Studies on heavy metals in sediments carried out in the middle-1980's reported natural levels in most of the sites sampled in the coastal lagoon (Osuna-López et al. 1986). One decade later, anthropogenic activities mainly related to untreated domestic effluents, leaded gasoline combustion, the naval industry, and coal-burning electricity production had enriched concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn above the background levels (Soto-Jiménez and Páez-Osuna 2001). The present study evaluates current metal concentrations and the operational bio-available chemical extraction fraction in surface sediments in the lagoon system.

Materials and Methods

Forty surface sediment samples were collected using a plastic tube (ID = 7 cm) from four sites in the lagoon system in the dry and rainy seasons of 2006 (Fig. 1). The sites in the lagoon were selected considering their biological diversity and proximity to human activities. The sites receive inputs from land runoff during the rainy season from July to October. Mangroves are present on the

Programa de Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, Unidad Académica Mazatlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Mazatlan 82000, Sinaloa, Mexico

margins (*Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa* and *Avicennia germinans*). Site A receives effluents from a semi-intensive shrimp farm, sites B and C do not receive any direct discharge and site D receive discharges from the thermoelectric plant.

Sediments were analyzed for organic carbon (Loring and Rantala 1992), carbonates (Rauret et al. 1987) and particle size (Folk 1974). Sediments were digested by microwave system (MARS X CEM Co) for bulk metal analysis in two steps (Littau 1996): (1) 4 mL of HF, 4 mL of HNO3 and 1 mL of HCl, all concentrated, were added to 0.3 g of sediment and heated to 175°C for 15 min and 200°C for 1 min; (2) 25 mL of 4% w/v H3BO3 solution were added and heated to 165°C for 15 min. The reactive fraction was extracted from the sediment by using HCl 1 M according to Huerta-Diaz and Morse (1990). Al, Cu, Cd, Pb and Zn concentrations were determined by flame atomic absorption spectrophotometry (VARIAN SpectrAA-220). Standard reference marine sediments (SRM-1646a: National Institute of Standards and Technology; and IAEA-356: International Atomic Energy Agency), as well as blanks were analyzed for bulk metal quality control purposes. Percent recovery means (n = 6) for SRM-1646a were: Cu = 94.2, Zn = 95.3 and Pb = 104.0. For IAEA-356 they were: Cd = 96.4, Cu = 96.5, Zn = 93.5, and Pb = 95.7. The metal concentrations varied less than 15%. Limits of detection (three times standard deviation of the blanks) for bulk metal analysis were: $Cd = 0.097 \ \mu g/g$, $Cu = 0.093 \ \mu g/g$, Pb = 0.262 $\mu g/g$, and Zn = 0.028 $\mu g/g$; and for analysis of bioavailable fraction metal analysis they were: Cd = 0.015 $\mu g/g$, Cu = 0.010 $\mu g/g$, Pb = 0.190 $\mu g/g$, and Zn = 0.022 µg/g. Average concentrations were compared using one way ANOVA and Tukey multiple comparison tests using Statistical (version 6.0) software (StatSoft 1996). The enrichment factors (EF) for each metal were calculated using the formula (Soto-Jiménez and Páez-Osuna



Fig. 1 Study area and localization of sampling sites

2001): EF = $(M/Al)_{sample}/(M/Al)_{crust}$; where (M/A1) in the numerator is the metal concentration in relation to Al levels ($\mu g/g \, dw$) in sediment samples, and in the denominator is the average crust value taken from Martin and Maybeck (1979).

Results and Discussion

Table 1 shows the bulk averages of physical and chemical properties of surface sediments from the studied sites. Mud represented from 89.5% to 92.3% of the sediments, containing considerable amounts of carbonates and organic carbon. Low levels of carbonates and organic carbon (p < 0.05) were detected at site D during the rainy season, while higher values (p < 0.05) were found at sites B and D during the dry season. Organic carbon distribution is associated with mangrove forests and hydrodynamic factors, and its levels explain the black color and H₂S odor of the sediments.

No significant (p > 0.05) variations in bulk Cd and Pb concentrations at the studied sites were detected during either season (Cd varied from 3.1 to 3.3 µg/g and Pb varied from 49.6 to 54.0 µg/g). Ranges from 31.9 to 44.9 µg/g for Cu and from 217.8 to 323.5 µg/g for Zn were detected, with the highest (p < 0.05) values at sites B and C during the rainy season. All metal concentrations found are above those previously reported from the same sites in the lagoon (Osuna-López et al. 1986; Soto-Jiménez and Páez-Osuna 2001) but this increase is more evident in the cases of Cd and Zn. The increases can be explained by the accumulation of heavy metals from continued deposition from the surrounding area, which increases in the rainy season and is indicative of anthropogenic discharges and weathering. According to the mean quality guideline criteria for biological effects, sediments are above the level of low-range effects but below the level of median-range effects (Long et al. 1994).

The EF is an estimation of anthropogenic inputs of metals. In order to examine the behavior of heavy metals in the lagoon system, Fig. 2 presents the EF values of surface sediment sampled in 1983, 1994, and 2006 from the four sites. Similar EF trends for Cu and Pb were detected at all sites, with significant (p < 0.05) increases from 1983 to 1994 and a decrease from 1994 to 2006. EF for Zn increased significantly (p < 0.05) at all sites from 1983 to 1994; increments from 1994 to 2006 at sites A, B and C (p < 0.05 in sites B and C), while values at site D remained the same. Elevated EF values for Cd were detected at all sites in 2006, from 3 to 18 times higher than 1983 values, and from 1 to 2 times higher than those in 1994. According to Birth (2003), the EF in sediment samples from 2006 are interpreted as a minor enrichment of Cu (range = 1.3–1.9),

Site	% Mud	% CaCO3	% C Org	Cd	Cu	Pb	Zn
AI	90.1 ± 1.7^{a}	5.0 ± 1.6^{a}	4.3 ± 3.1^{ab}	3.3 ± 0.1^{a}	33.7 ± 5.1^{a}	51.1 ± 6.8^{a}	$218.2\pm12.1^{\rm a}$
BI	89.5 ± 1.4^{a}	8.5 ± 4.9^{ab}	6.4 ± 3.0^{P}	3.2 ± 0.1^{a}	35.0 ± 4.8^{ab}	51.6 ± 5.7^{a}	274.6 ± 27.2^{ab}
CI	90.0 ± 1.5^{a}	7.8 ± 3.0^{ab}	53 ± 3.6^{ab}	3.3 ± 0.1^{a}	35.8 ± 7.0^{ab}	52.6 ± 6.0^{a}	282.6 ± 38.1^{ab}
DI	90.4 ± 2.2^{a}	9.2 ± 5.0^{b}	$5.4 \pm 1.6^{\mathrm{ab}}$	3.1 ± 0.1^{a}	31.9 ± 0.6^{a}	54.0 ± 10.2^{a}	217.8 ± 54.5^a
AII	92.3 ± 1.4^a	5.3 ± 1.2^{ab}	6.2 ± 1.7^{b}	3.1 ± 0.2^{a}	33.9 ± 4.2^a	51.8 ± 7.7^{a}	240.9 ± 30.4^{ab}
BII	90.0 ± 1.6^{a}	7.2 ± 4.0^{ab}	5.9 ± 0.8^{b}	3.3 ± 0.1^{a}	40.1 ± 3.9^{ab}	49.6 ± 9.2^{a}	304.9 ± 29.3^{ab}
CII	90.5 ± 2.2^{a}	5.3 ± 1.4^{ab}	5.6 ± 2.7°	3.1 ± 0.2^{a}	44.9 ± 4.9^{b}	51.3 ± 7.4^a	323.5 ± 75.4^{b}
DII	90.4 ± 2.2^{a}	4.9 ± 3.0^{a}	2.8 ± 1.2^{a}	3.2 ± 0.2^{a}	32.8 ± 7.9^{a}	50.2 ± 5.0^{4}	245.2 ± 67.5^{ab}

¹ Dry season sampling: AI, BI, CI and DI; rainy season sampling: AII, BII, CII and DII

² Different letter by column means significant differences (p < 0.05)

moderate enrichment of Pb (range = 4.2-5.1) and Zn (range = 2.3-3.7), and severe enrichment of Cd (range = 21.3-26.8). Enrichments of Pb in sediments are related to leaded gasoline emissions. The decreasing trend of Pb levels is consistent with the phase-out of leaded gasoline in México, completed in 1997 (Soto-Jiménez et al. 2006).

Because burning of fossil fuels is one of the major sources of Cd to environment (Phillips 1980), the EF for Cd are probable associated with use of fuels by fishing and merchant fleets, and with the thermoelectric plant on the edge of the study area. In addition, natural inputs of Cd associated with upwelling are possible in the Gulf of California (Safiudo-Wilhelmy and Flegal 1996).

Bio-available fraction represents the toxic potential of metal to biota. Their average distributions in each site during 1983, 1994, and 2006 are presented in Fig. 3. Although different techniques among studies to extract it were used, values are comparable because represents the fraction of metal accessible to the biota (Tessier et al. 1979; Huerta-Diaz and Morse 1990). Because the reactive fraction comprises metal exchangeable, and the linked to carbonates and to oxy-hydroxides of Fe-Mn (Huerta-Diaz and Morse 1990), it is comparable to the first three bioavailable fractions in the Tessier extraction scheme (Tessier et al. 1979). Bio-available Pb, Zn, and Cd increased from 1983 to 1994 but decreased by 2006 at most sites. In the present study, pattern ranges of bio-available metal were $(\mu g/g)$: Zn (11.2-15.4) > Cu (9.4-11.1) > Pb (3.3-4.0) > Cd (0.46-0.51). In contrast, the percents of this fraction with respect to bulk metal had a different pattern: Cu (25.6%-33.4%) > Cd (13.8%-15.4%) > Pb (6.2%-7.8%) > Zn (4.6%-6.4%). Although enrichment was





Fig. 3 Distribution of bioavailable heavy metals in sediments from sites in the lagoon system in Mazatlan Harbor



severe for Cd, most of the metal is linked to no-readily fractions, which may be associated with minerals produced in early diagenetic processes. The bio-available fraction of Cu was significantly (p < 0.05) higher in 2006, by at least four times the previous value, due to mobilization of this metal from the organic matter–sulfide phase, probably caused by oxidation of humic complexes and/or pyrite compounds. Sulfide minerals associated to fine sediment are considered as secondary sources of metals when reduced sediments are oxidized (Huerta-Diaz and Morse 1990). Mud sediments dominated all sites (Table 1) and oxidation could occur during sampling and extraction (Soto-Jiménez and Páez-Osuna 2001).

Acknowledgments Authors wish to thank to H. Bojórquez-Leyva, A. Nuñez-Pastén, A. Castro del Río, G. Ramírez-Reséndiz and S. McKean, for their technical support in sampling operations, particle size analysis, preparation of the figures and the revision of the manuscript, respectively.

References

- Birth G (2003) A scheme for assessing human impacts on coastal aquatic environments using sediments. In: Woodcoffe CD, Furness RA (eds) Coastal GIS. Wollongong University Papers in Center for Maritime Policy, 14, Australia
- Folk RL (1974) Petrology of sedimentary rocks. Hemphills Pub. Co., Austin, pp 151
- Huerta-Diaz MA, Morse JW (1990) A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. Mar Chem 29:119–144
- Littau SE (1996) Acid digestion of sediments. Sample preparation report. Woods Oceanographic Institute, Woods Hole

- Long ER, Macdonal DD, Smith SL, Calder FD (1994) Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environ Manage 19:81– 97
- Loring DH, Rantala RTT (1992) Manual for the geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter. Earth Sci Rev 32:235–283
- Luoma SN (1989) Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements? Hydrobiologia 176/177:379– 396
- Martin JM, Meybeck M (1979) Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. Mar Chem 7:173–206
- Osuna-López JI, Páez-Osuna F, Ortega-Romero P (1986) Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn en los sedimentos del Puerto y Antepuerto de Mazatlán. Ciene Mar 12(2):35–45
- Phillips DJH (1980) The toxicity of cadmium to marine and coastal biota. In: Niagru JO (ed) Cadmium in the environment, vol 1. Wiley-Intersciences, New York, p 450
- Rauret G, Rubio R, López-Sánchez JF, Cassasas E (1987) Determination and speciation of Cooper of a river Mediterranean (River Tenes, Catalonia, Spain). Water Res 22(4):449–455
- Sañudo-Wilhelmy SA, Flegal AR (1996) Trace element concentrations in the surf zone and in coastal waters of Baja California, Mexico. Environ Sci Technol 30:1575–1580
- Soto-Jiménez MF, Páez-Osuna F (2001) Cd, Cu, Pb, and Zn in lagoonal sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf of California): bioavailability and geochemical fractioning. Bull Environ Contam Toxicol 66:350–356
- Soto-Jiménez MF, Hibdon SA, Rankin CW, Agarawl J, Ruíz-Fernández AC, Páez-Osuna F, Flegal AR (2006) Chronicling a century of lead pollution in Mexico: stable lead isotopic composition analyses of dated sediment cores. Environ Sci Technol 40:764–770
- StatSoft (1996) STATISTICA for Windows computer program, version 6.0. StatSoft, Tulsa, OK
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal Chem 51(7): 814–851

ANEXO XV

Artículo "Trace Metals Accumulation Patterns in a Mangrove Lagoon Ecosystem, Mazatlán Harbor, SE Gulf of California", publicado en la revista Journal of Environmental Science and Health, Part A.



Trace metals accumulation patterns in a Mangrove lagoon ecosystem, Mazatlán Harbor, SE Gulf of California

M. E. JARA-MARINI¹, M. F. SOTO-JIMÉNEZ² and F. PÁEZ-OSUNA²

¹Programa de Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, Unidad Académica Mazatlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Mazatlán, Sinaloa, México

² Unidad Académica Mazatlán, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Mazatlán, Sinaloa, México

Water, surface sediments, the mussel Mytella strigata, the mangrove oyster Crassostrea corteziensis, and the green macroalgae Caulerpa sertularioides from four locations in Mazatlán Harbor on the southeast coast of the Gulf of California, were analyzed to determine concentrations and distribution patterns of cadmium, copper, mercury, lead, and zinc. Total metal concentrations in water in the present study exceed the background levels in open sea and coastal waters. Total metal concentrations in sediments were ordered as follows:

- 10 Zn>Pb>Cu>Cd>Hg, but for the bioavailable fraction were ordered as Zn>Cu>Pb>Cd>Hg. The concentrations in bioavailable levels fall between the Threshold Effects Level (TEL), and Probable Effects Level (PEL), criteria for sediment quality. Distribution patterns for metals in organisms were ordered Zn>Cu>Pb>Cd>Hg with seasonal variations for Pb and Zn. Correlations between Cd, Cu, Pb and Zn were indicative of similar assimilation and storage mechanisms and common sources of contamination. These correlations also indicated that bioavailability was not simultaneous for Cd and Pb. Bioconcentration factors (BCF) show different
- 15 patterns in different organisms. For the oyster the metals were ordered $Zn >> Cu > Cd \approx Hg > Pb$, for the mussel $Hg > Cu \approx Zn \approx Cd > Pb$ and for the macroalgae Zn >> Cu > Pb > Cd > Hg. Based on BCF results in the lagoon system, the oyster *C cortezienzes* can be used as a biomonitor of Zn and Cu exposure, the mussel *M. strigata* of Hg exposure and the green macroalgae *C. serticularioides* of exposure to all five metals studied.

Keywords: Bioaccumulation, bioavailable fraction, biomonitor organism, coastal environment, heavy metals, pollution, surface sediment, water.

Introduction

The increase in levels of trace metals in the marine environment is a worldwide problem, related to long-term pollu-

- 20 tion caused by human activities. Trace metals has increased residue levels in water, sediments, and biota. Metal accumulation has decreased productivity and may have detrimental effects on organisms and create problems in relation to their suitability as food for humans.^[1-3] Metals from nat-
- 25 ural and anthropogenic sources can generate anomalous concentrations in the biota and in non-biotic reservoirs, mainly those in less energetic semi-enclosed areas such as mangrove swamps. Moreover, several studies have shown that sediments in the mangrove areas act as sinks for heavy

metals because they have a higher capacity to retain them 30 from the tidal water and stormwater runoff.^[4,5] Assessment of metal contamination in different aquatic environments is possible through analysis of water, sediment and biota.^[1] Organisms are used to solve some of the problems asso-

ciated with analysis of abiotic environmental components 35 to study contamination, most notably that the concentrations of contaminants in sediments or water do not nec-essarily reflect their bioavailability.^[2,3] Because accumulation patterns vary among different biomonitor species^[2] studies of metal contamination in biomonitors are more 40 complete when different species, for example bivalves and macroalgea, are considered.[3] In the present study water, sediments, the mussel Mytella strigata, the mangrove oyster Crassostrea corteziensis and the green macroalgae Caulerpa sertularioides from four locations in Mazatlán Harbor on 45 the southeast coast of the Gulf of California were analyzed to determine existing concentrations of, cadmium, copper, mercury, lead and zinc and their distribution patterns. Moreover, these data were compared with previous 50reports from the same locations.

Address correspondence to F. Páez-Osuna, Unidad Académica Mazatlán, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 811, Mazatlán 82000, Sinaloa, México; E-mail: paezos@servidor.unam.mx Received December 5, 2007.



Fig. 1. Study area and sampling stations (A, B, C and D) in the "Estero de Urías" lagoon system, Mazatlán harbor.

Materials and methods

Study area

- The study area is located along the southeast coast of the Gulf of California, and includes the lagoon system known
 as "Estero de Urías." Mazatlán Harbor is situated in the lower and intermediate part of this coastal lagoon system (Fig. 1). The lagoon has an area of *ca*. 16 km² with an orientation axis semi-parallel to the coast. Lankford^[6] classified this system as a coastal lagoon with an inner barrier shelf.
- 60 According to Pritchard^[7] this body of water can be considered an estuarine system during the rainy season and an anti-estuarine system in the dry season. The climate of the region is tropical sub-humid with a monthly average temperature ranging from 19.7°C in February to 28.0°C in 65 August.

The upper lagoon area (ULA) includes a group of tidal channels (1–4 m deep). This area receives effluents from a semi-intensive shrimp farm (2.2 \times 10⁶ m²) and runoff during the rainy season from July to October. The head

70 lagoon area (HLA) close to the ULA is wide (300-1200 m)

and shallow (1–2.5 m deep) and receives discharges from Q1 a power plant cooling system. Mangroves are present on the margins of both areas (*Rhizophora mangle,Laguncularia racemosa* and *Avicentia germinans*) and the mangrove areas have the most biological diversity. However, untreated or partially treated industrial, shipping, and domestic effluents are also discharged into the lagoon system from local point sources. These materials include metals, which settle to the bottom in calm hydrodynamic conditions while the rest are transported to the adjacent coastal waters. 80

Sampling and analyses

Environmental and biological samples were collected from four stations in the mangrove margins of the lagoon system during the dry (April 2006) and rainy (August 2006) seasons. Collection sites were selected considering biological diversity and human-induced impact activities (Fig. 1). A triplicate of water samples (1.0 m depth from the water surface) from each station per season was collected using a peristaltic pump equipped with plastic line (Solinst model 410) and was placed in low density polyethylene bottles 90

Trace metals accumulation in lagoon ecosystem, Mazatlán Harbor

previously washed for metal trace analysis. Samples were filtered through a nitrocellulose membrane of 0.45 μ m pore size (Millipore type HA), acidified to pH<2 with concentrated HCl, and stored at 4°C to await dissolved metal analysis.

Nitrocellulose membranes were digested by the microwave system (Model MARS-X, CEM Co) for suspended metal analysis in one step: 5 mL of concentrated HNO₃ were added to the samples, which were then heated to

05

125

- 100 100°C for 5 min, to 120°C for 5 min, and to 140°C for 10 min. Levels of Cd, Cu, Pb and Zn in water and digested filters were analyzed by graphite-furnace-atomic absorption spectrometry (Model GTA-110 SpectrAA-220, VARIAN Co.), using the standards addition method
- 105 with ammonium nitrate 2% w/v as a modifier. Hg was analyzed by cold-vapor-atomic absorption spectrometry (Model VGA-110 SpectrAA-220). The accuracy of the method employed was verified by the addition of known concentrations of each metal to the sample.
- 110 Recovery percents for water-dissolved metal were: Cd=82.6, Cu=96.9, Hg=91.8, Pb=100.7, and Zn=110.0. For water-suspended metal the recovery percents were: Cd=94.7, Cu=94.4, Hg=91.3, Pb=96.3, and Zn=103.3. Blanks were also analyzed (one for each set of 11 sam-
- ples) for metal quality control purposes. The limit of detection was defined as three times the standard deviation from the mean blank.^[8] The values for water-dissolved metal (μg/L) were: Cd=0.020, Cu=0.088, Hg=0.037, Pb=0.25, and Zn=0.011. For water-suspended metal they were
 (μg/L): Cd=0.011, Cu=0.046, Hg=0.044, Pb=0.11, and
- Zn=0.010. Three surface sediment samples (2.5 cm depth from the

sediment surface) were taken at each station in each of the two seasons using a plastic tube (ID=7 cm). They were freeze-dried at -48°C and 32×10^{-3} mbar (Labconco

freeze-dry system) for 72 hours. Samples were analyzed for organic carbon^[9], carbonates^[10] and particle size.^[11] Lyophilized sediments were digested by the MARS-X microwave system (CEM Co) for bulk metal analysis in two steps.^[12] Step 1: 4 mL of HF, 4 mL of HNO₃ and 1 mL 130 of HCl concentrate were added to 0.3 g of sediment and the mixture was then heated to 175°C for 15 min and to 200°C for 1 min; Step 2: 25 mL of 4 % w/v H₃BO₃ solution were added and the mixture was heated to 165°C for 15 min. 135

Sediment samples were subjected to the Huerta-Díaz and Morse[13] chemical sequential extraction scheme in order to separate metals associated to the reactive, silicate, and pyrite fractions, but only the bioavailable fractions (reactive plus pyrite) are reported. Briefly, 20 mL of HCl 1N were added 140 to 2.5 g of dry sediment and agitated at room temperature for 16 hours (reactive fraction). The residue was treated at room temperature with two successive additions of HF 10 M for 1 hour and 10 hours, respectively (silicates fraction). Finally, 10 mL of concentrated HNO3 were added to the re-145 sulting residue and agitated for 2 hours at room temperature (pyrite fraction). After each sequential step, samples were centrifuged at 3000 rpm for 15 min, and the supernatant was decanted and kept in polyethylene bottles for metal analysis. The bulk, reactive, and pyrite extracts of Cd, Cu, Pb and Zn 150 were analyzed using flame-atomic absorption spectrometry (SpectrAA-220). Hg was analyzed by cold-vapor-atomic absorption spectrometry. Marine sediment certified reference material (IAEA-356 from the International Atomic Energy Agency; Table 1), as well as blanks, were analyzed 155 for bulk metal quality control purposes. Limits of detection for bulk metal analysis were: Cd= 0.097 µg/g, Cu= 0.093 µg/g, Hg= 0.092 ng/g, Pb= 0.262 µg/g, and Zn= 0.028 μ g/g. For reactive fraction metal analysis, limits of detection were: Cd= 0.015 µg/g, Cu= 0.010 µg/g, Hg= 160 0.013 ng/g, Pb= 0.190 µg/g, and Zn= 0.022 µg/g. Limits of detection for pyrite fraction metal analysis were: Cd= 0.013 µg/g, Cu= 0.024 µg/g, Hg= 0.010 ng/g, Pb= 0.129 $\mu g/g$, and Zn= 0.017 $\mu g/g$.

Samples of 24 individuals of similar size (3.6–5.8 cm shell 165 length) of mussel *Mytella strigata*, and of mangrove oyster

Table 1. Analysis of trace metals in the certified reference material (µg/g dry wt)^a.

		0.9.9	2	
Certified	Metal	Certified values	Found values $(n = 6)$	CV (%) ^b
IAEA-356°	Cd	4.5 ± 0.2	4.6 ± 0.6	12.60
	Cu	365.0 ± 12.0	397.2 ± 31.8	8.01
	Hg	7.6 ± 0.6	7.8 ± 0.6	7.11
	Pb	347.0 ± 32.0	361.5 ± 30.0	8.31
	Zn	977.0 ± 41.5	976.0 ± 12.7	1.30
DORM-2 ^d	Cd	0.043 ± 0.008	0.045 ± 0.002	4.76
	Cu	2.34 ± 0.16	2.51 ± 0.28	11.15
	Hg	4.64 ± 0.26	4.58 ± 0.16	3.46
	Pb	0.065 ± 0.007	0.064 ± 0.007	12.24
	Zn	25.20 ± 2.30	23.56 ± 2.07	8.75

^aMean ± standard deviation;

^bCoefficient of variation found;

'Marine sediment;

dogfish muscle.

Jara-Marini et al.

205

Table 2. Water-dissolved and water-suspended metal concentrations in the lagoon samples (mean \pm standard deviation in $\mu g/L^{a,b}$

Metal	Sampling	Station	Cd	Си	Hg	Pb	Zn
Dissolved	April 2006	А	0.25 ± 0.01^{a}	2.62 ± 0.02^{ab}	1.02 ± 0.02^{a}	2.02 ± 0.16^{a}	0.43 ± 0.03^{ab}
	(Dry season)	в	0.26 ± 0.01^{a}	2.71 ± 0.10^{ab}	1.01 ± 0.01^{a}	1.46 ± 0.55^{a}	0.41 ± 0.01^{ab}
		С	0.72 ± 0.02^{b}	2.76 ± 0.16^{ab}	0.64 ± 0.12^{a}	1.57 ± 0.79^{a}	0.31 ± 0.01^{a}
		D	0.74 ± 0.01^{b}	2.80 ± 0.01^{ab}	0.88 ± 0.06^{a}	3.27 ± 0.02^{ab}	0.58 ± 0.01^{b}
	August 2006	Α	0.30 ± 0.01^{a}	3.61 ± 0.39^{b}	1.06 ± 0.02^{a}	1.48 ± 0.22^{a}	1.79 ± 0.06^{d}
	(Rainy season)	в	0.30 ± 0.02^{a}	3.45 ± 0.22^{b}	1.06 ± 0.02^{a}	2.32 ± 0.46^{ab}	0.50 ± 0.09^{b}
	(,	С	0.31 ± 0.01^{a}	1.75 ± 0.85^{a}	1.05 ± 0.03^{a}	2.70 ± 1.70^{ab}	$1.32 \pm 0.09^{\circ}$
		D	0.34 ± 0.01^{a}	2.74 ± 0.04^{a}	1.05 ± 0.01^{a}	3.64 ± 0.51^{ab}	$1.47 \pm 0.04^{\circ}$
Suspended	April 2006	А	1.70 ± 0.28^{d}	$13.58 \pm 0.70^{\circ}$	2.23 ± 0.15^{b}	8.92 ± 0.65°	2.09 ± 0.01 ^e
	(Dry season)	в	1.53 ± 0.04^{cd}	4.79 ± 0.35 ^{cd}	2.22 ± 0.15^{b}	$8.44 \pm 0.01^{\circ}$	$2.13 \pm 0.04^{\circ}$
		С	$1.39 \pm 0.08^{\circ}$	$7.24 \pm 0.54^{\circ}$	2.23 ± 0.14^{b}	$9.08 \pm 0.01^{\circ}$	$2.17 \pm 0.05^{\circ}$
		D	1.54 ± 0.02^{cd}	$7.73 \pm 0.10^{\circ}$	2.30 ± 0.23^{b}	10.24 ± 0.65^{cd}	$2.18 \pm 0.02^{\circ}$
	August 2006	A	1.55 ± 0.04^{cd}	3.05 ± 0.03^{bc}	2.26 ± 0.19^{b}	4.43 ± 1.25^{b}	3.46 ± 0.02^{f}
	(Rainy season)	в	1.47 ± 0.02^{cd}	5.13 ± 0.02^{d}	2.34 ± 0.01^{b}	4.13 ± 0.11^{b}	3.58 ± 0.07^{f}
		С	1.59 ± 0.01^{cd}	3.07 ± 0.16^{bc}	2.46 ± 0.15^{b}	4.58 ± 0.34^{b}	$3.55 \pm 0.03^{\circ}$
		D	1.77 ± 0.05^{d}	5.30 ± 0.06^{d}	2.56 ± 0.03^b	12.61 ± 0.35^{d}	3.62 ± 0.07^{f}

^an=3 at each station;

^bDifferent exponent letter by column means significant differences (P < 0.05).

Crassostrea corteziensis (3.8–6.0 cm shell length) were collected from the area surrounding each station, by hand and with tongs. These organisms were separated, cleaned to re-

170 move attached debris and/or mud, placed in pre-cleaned polyethylene containers (16 L), and depurated for 48 hours in filtered (0.45 μ m) seawater at 25°C, in order to eliminate potential contamination from gut contents.^[14] Total edible tissue was transferred to pre-cleaned polyethylene contain-

- 175 ers and stored at -20°C. samples of the green macroalgae Caulerpa sertularioides were collected at B and C stations, cleaned to remove attached debris and/or mud, transferred to pre-cleaned polyethylene containers, and stored at -20°C. Bivalves and macroalgae tissues were freeze-dried (-48°C
- 180 and 32 × 10⁻³ mbar) for 72 hours, then ground manually with a Teflon mortar for 10 min to ensure homogenization. They were then digested by the MARS-X microwave system in one step: 5 mL of concentrated HNO₃ were added to 0.25 ± 0.003 g of tissue and heated to 100°C for 5 min, to 120°C
- 185 for 5 min, and to 140°C for 10 min. Cd and Pb were analyzed using graphite-furnace-atomic absorption spectrometry. Cu and Zn were analyzed with flame-furnace-atomic absorption spectrometry and Hg was analyzed using cold-vapor-atomic absorption spectrometry. Dogfish muscle cer-
- 190 tified reference material (DORM-2, from the National Research Council Canada; Table 1), as well as blanks, were analyzed for metal quality control purposes. Limits of detection were: Cd= 0.017 ng/g, Cu= 0.115 μg/g, Hg= 0.228 ng/g, Pb= 1.348 ng/g, and Zn= 0.090 μg/g.
- 195 Normality and variance homogeneity tests for total physical and chemical properties and bioavailable metal concentration in the sediments, and for metal concentrations in the water and the organisms were done using Kolmogorov-

Smirnov D and Bartlett tests.^[15] Average concentrations were compared using the one-way ANOVA and Tukey mul-200 tiple comparison test. Correlations between metal concentrations in the water, sediments and organisms were evaluated using Pearson's correlations. All statistical analysis was done using the Statistical (version 6.0) software.^[16]

Results and discussion

Water

Concentrations of water-dissolved and water-suspended metals in the water samples are presented in Table 2. The ranges of water-dissolved concentrations were (µg/L): Cd (0.25-0.75) <Zn (0.31-1.79) <Hg (0.64-1.05) <Pb (1.48- 210 3.64) < Cu (1.75-3.61). For the water- suspended phase, the ranges of concentration were (µg/L): Cd (1.39-1.77)<Hg (2.22-2.56) <Zn (2.09-3.62) <Cu (3.05-13.58) <Pb (4.13-12.61). In general, water-dissolved levels of Cu, Hg, Pb and Zn were slightly higher during the rainy season. Concentra- 215 tions of suspended Cu and Pb were elevated during the dry season contrary to trends in levels of Zn levels, while Cd and Hg levels were similar during both seasons. The sum of the dissolved and suspended Cd, Cu and Pb concentrations were higher than those compiled by Sadiq^[17] in seawaters 220 from many regions around the world. In contrast, Cu, Pb and Zn levels were lower than found in the waters of the Italy's Salerno Gulf, which has been heavily impacted by metal contamination^[18], and Zn in estuarine waters.^[19]

The whole metal data in water obtained in the present 225 study exceeds the background levels in open sea and coastal

waters reported by Bryan and Langston.^[19] Since the most bioavailable forms of metals are free ions, present in dissolved phases, which are highly reactive and form organic

- 230 and inorganic complexes as a function of organic matter content and salinity, suspended concentrations are frequently more elevated.^[19] In general, higher concentrations of metals have been found in estuarine and coastal waters than in ocean waters.^[17] In the case of Cd, natural in-
- 235 puts associated with upwelling are possible in the Gulf of California.^[20] However, metals with nutrient-type behavior, like Cu and Zn, are associated with plankton blooms in surface zones where nutrient enrichment occurs.^[17]

Sediments

- 240 Physical and chemical properties and amounts of bioavailable metal in surface sediments of the lagoon system are presented in Table 3. Sediments were dominated by mud, ranging from 86.2 to 92.5% with small seasonal variations. With respect to organic matter, the highest percentage (P <</p>
- 245 0.05) was detected in samples from station A taken during both seasons (7.16 and 7.86% for the dry and rainy seasons, respectively).

The global range was from 3.75 to 7.86%, decreasing from station A to station D in samples from both seasons.

- 250 Most stations showed carbonate contents of less than 7% but a significantly (P < 0.05) high percentage was detected at station D (13.83%). High mud content and levels of organic matter in sediments are related to the low energy from waves and channel currents in the study area, caused by the man-</p>
- 255 grove root system that traps floating detritus and reduces tidal flow, eventually creating conditions where suspended clay and silt particles settle. Carbonate percentages are affected by the presence of bivalve organisms with calcareous exo-skeletons that increase quantities of shell fragments in 260 sediments.^[21]

Ranges of total metal concentrations in sediments were $(\mu g/g)$: Zn (229.89–331.13)>Pb (47.96–58.99)>Cu (30.04–44.15)>Cd (3.09–3.33)>Hg (0.20–0.46). A seasonal variation was detected in Hg, which had the higher (P < 0.05)

- 265 levels during the rainy season, contrasting with no variation (P > 0.05) in Cd levels between seasons. Significantly (P < 0.05) elevated concentrations of Cu were detected at station C during the dry season, and at stations C and D during the rainy season. Pb showed the opposite behavior
- 270 at the same stations during the same seasons. Concentrations of Zn were significantly high (P < 0.05) at stations C during the dry season, and at stations B and C during the rainy season. Considering the work of MacDonald et al.^[22] total metal concentrations in sediments of the present
- 275 study are higher than the Threshold Effects Level (TEL), and Cu and Pb are lower than the Probable Effects Level (PEL). However, Cd and Zn concentrations were similar to, and Hg concentrations were slightly higher than, the PEL. According to these authors, concentrations that fall in the
- 280 range between the TEL and the PEL are occasionally ex-

pected to be associated with adverse biological effects but at levels higher than the PEL adverse effects on biota can be expected to occur frequently.

Because sediment quality guidelines are based on the equilibrium partitioning approach between sedi-285 ment/water and the organisms, is necessary to consider the fraction of metal capable of producing an adverse effect, defined as bioavailable. The ranges of bioavailable fractions of metals in surface sediments were (µg/g): Zn (21.30-35.79)> Cu (15.98-19.39)> Pb (6.11-10.27)> Cd (0.46-0.66)> Hg 290 (0.11-0.15). Only bioavalable levels of Zn show seasonal variation, with a significantly (P < 0.05) low value at station D during the rainy season, while values at stations C and D were highest during the dry season. However, the percentages of this fraction with respect to total amounts of 295 metal were ordered differently: Cu (36.4-54.1)> Hg (26.1-55.0)> Cd (14.7-20.3)> Pb (11.7-20.2)> Zn (7.3-12.3). Cd concentrations are between the TEL and the PEL. Concentrations of the other metals are lower than the TEL, which indicates that no adverse effects are expected. 300

Organisms

Programs monitoring marine pollution are carried out using organisms with biological and ecological characteristics helpful in elucidating pollution patterns in coastal ecosystems. In the present study two species of bivalves and a green macroalgae were used as biomonitors. Metal concentrations in mangrove oysters, mussels and macroalgae from the different stations are shown in Table 4.

Metal distribution patterns in the oyster *Crassostrea* cortezienzes were ($\mu g/g$): Zn (262.5–381.8)> Cu (33.68– 310 44.97)> Pb (0.38–1.97)> Cd (0.22–0.65)>Hg (0.032– 0.078). No seasonal variations in Cd and Hg concentrations were detected. The high (P < 0.05) concentration value for Cu was from a sample from station C during the dry season. Seasonal variations in Pb and Zn concentrations had constrasting distribution patterns: Pb levels were higher during the rainy season than in the dry season, while Zn concentrations were higher during the dry season than in the rainy season. Pearson's correlation analysis revealed a significant (P < 0.05; n=32) association between Cd:Hg (r = -0.91), 320 Cu:Zn (r = 0.93), Cu:Pb (r = -0.81) and Pb:Zn (r = -0.94).

Positive correlations are indicative of similar assimilation and storage mechanisms, and of common sources of contamination^[2] as well as similar routes of biochemical incorporation.^[23] Negative correlations indicate that there is no simultaneous bioavailability. So, while the orders of concentration levels of metals in the bioavailable fraction in sediments are the same as observed in the oyster, only Zn showed a significant (P < 0.05; n=24) correlation (r= 0.78) between the two components. In contrast, metal concentrations in the water phases were ordered differently than in

sediments and oysters. Significant (P < 0.05) correlations between metals in the suspended phase and in oysters were detected for Cu (r= 0.87), Hg (r= -0.79), Pb (r = -0.99), and Zn (r= -0.94). This can probably be explained by the 335

Metal/Sampling	Station	(%) pnW	(%) WO	Carb (%)	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn
Total/April 2006 (Drv season)	A B	$89.15^{ab} \pm 1.28$ $90.21^{ab} \pm 1.35$	$7.16^{e} \pm 0.19$ $4.29^{ab} \pm 0.53$	6.21°±0.79 6.33°±0.76	$3.25^{a} \pm 0.07$ $3.10^{a} \pm 0.05$	30.04° ± 2.25 36.72 ^{abs} ± 2.32	$0.27^a \pm 0.03$ $0.28^a \pm 0.01$	$52.87^{ab} \pm 2.37$ $56.50^{ab} \pm 0.40$	$229.89^{ab} \pm 8.82$ $251.63^{b} \pm 1.77$
	0 0	$90.88^{b} \pm 0.96$ $89.76^{ab} \pm 0.61$	$3.93^{ab} \pm 1.07$ $4.09^{ab} \pm 0.30$	$6.99^{a}\pm 0.18$ $13.83^{b}\pm 2.34$	$3.33^{a}\pm 0.02$ $3.16^{a}\pm 0.05$	44.15°± 3.59 31.65 ^{ab} ± 0.01	$0.20^{a}\pm0.01$ $0.22^{a}\pm0.02$	$47.96^{a}\pm 0.76$ $52.29^{ab}\pm 1.20$	$329.15^{\circ}\pm 19.54$ $276.69^{\circ}\pm 15.56$
Total/August 2006 (Rainy season)	A	$92.50^{b} \pm 0.86$ $86.2^{20} \pm 0.66$	$7.86^{\circ} \pm 1.16$ 6.666° ± 0.30	$6.13^{a} \pm 0.86$ $5.60^{a} \pm 0.41$	$3.09^{a} \pm 0.05$ $3.27^{a} \pm 0.05$	$38.00^{abc} \pm 2.36$ $38.54^{abc} \pm 0.72$	$0.45^{b} \pm 0.03$ $0.44^{b} \pm 0.02$	$52.04^{ab} \pm 1.20$ 58.90 ^b + 1.50	$271.42^{b_c} \pm 16.88$ 331.13° ± 0.62
(manual farma)		$89.23^{ab}\pm 0.66$ $90.57^{ab}\pm 0.08$	$5.78^{abc} \pm 1.05$ $3.75^{a} \pm 0.82$	$5.83^{a} \pm 0.78$ $4.73^{a} \pm 0.17$	$3.12^{a} \pm 0.17$ $3.11^{a} \pm 0.01$	$42.50^{bc} \pm 5.94$ 41 $43^{bc} \pm 0.05$	$0.46^{b} \pm 0.01$ $0.44^{b} \pm 0.04$	$50.75^{ab}\pm 1.13$ $50.86^{ab}\pm 5.21$	$319.00^{\circ} \pm 7.11$ $390.97^{\circ} \pm 44.16$
Bioavailable/ A nril 2006	AR				$0.66^{a} \pm 0.01$	$16.26^{a} \pm 0.44$ $15.08^{a} \pm 0.38$	$0.13^{a} \pm 0.04$ 0.12 ^a + 0.01	6.63°±0.61 8.35°±0.46	$29.63^{ab}\pm 0.17$ $30.94^{ab}\pm 2.77$
(Dry season)	0 C				$0.62^{\circ} \pm 0.06$ $0.58^{\circ} \pm 0.01$	$16.68^{\circ} \pm 0.47$	$0.11^{a} \pm 0.01$ $0.13^{a} \pm 0.03$	$7.60^{\circ} \pm 0.03$ $6.11^{\circ} \pm 0.41$	$35.79^{\circ} \pm 6.54$ $34.35^{ab} \pm 6.80$
Bioavailable/ August 2006	A				$0.54^{a}\pm 0.06$ $0.69^{a}\pm 0.01$	$19.07^{a} \pm 1.96$ 19.30 ^a + 6.01	$0.15^{a}\pm 0.05$ $0.15^{a}\pm 0.02$	6.96"±1.06 8 50"±1.45	$25.29^{ab} \pm 3.17$ $26.94^{ab} \pm 0.40$
(Rainy season)	ыUД				$0.46^{a} \pm 0.06$ $0.59^{a} \pm 0.13$	$18.17^{a} \pm 2.52$ $16.64^{a} \pm 0.46$	$0.12^{a} \pm 0.03$ $0.11^{a} \pm 0.01$	$8.49^{a} \pm 2.34$ $10.27^{a} \pm 0.56$	$28.43^{ab} \pm 2.07$ $21.30^{a} \pm 1.86$

, e (
۲,	
2	,
Þ	
- a)
37	2
.в	
g	
Ĕ	
via	
-ep	
P	
dai	
ap	
st	
+	
an	
ne	
- 5	'
em	
/st	
1 51	
õ	
ă)
- EI	
6	
nts	
ne	
į	
8	
ъ	
its	
E	
ono	
eta	
ă	
-le	
lab	
ai	
ABC	
ĕ	
P	
ar	
8	
Ē	
ğ	
DIC	
al	
-ig	
en	
ch	
р	
lai	
cal	
vsi	,
Ph	1
e	
-fe	
H	

 $^{\sigma}{\rm n}{=}3$ at each station; $^{b}{\rm Different}$ exponent letter by column means significant differences (P < 0.05).

Trace metals accumulation in lagoon ecosystem, Mazatlán Harbor

Table 4. Metal concentrations in oyster, mussel and green macroalgae (mean \pm standard deviation in μ g/g dry wt)^a

Organism	Sampling	Station	Cd	Cu	Hg	Pb	Zn
Oyster ^b	April 2006	А	$0.35^{b} \pm 0.12$	43.43 ^b ± 5.35	$0.073^{a} \pm 0.009$	$0.57^{a} \pm 0.21$	346.2°± 27.0
	(Dry season)	в	$0.22^{ab} \pm 0.02$	42.40 ^b ± 7.09	0.067 ^a ± 0.023	$0.61^{a} \pm 0.04$	356.9°± 27.0
		С	$0.25^{ab} \pm 0.05$	53.26°± 2.18	$0.063^{a} \pm 0.031$	$0.49^{a} \pm 0.05$	381.8°± 12.7
		D	$0.25^{ab} \pm 0.03$	44.97 ^{be} ± 4.23	$0.037^{a} \pm 0.003$	$0.38^{a} \pm 0.08$	307.1°± 10.8
	August 2006	Α	$0.30^{b} \pm 0.09$	$33.68^{b} \pm 0.62$	$0.078^{a} \pm 0.007$	1.97 ^{bc} ± 0.37	$262.5^{b} \pm 3.1$
	(Rainy season)	в	$0.30^{b} \pm 0.05$	$34.15^{b} \pm 1.13$	$0.056^{a} \pm 0.014$	1.87 ^{bc} ± 0.07	263.1 ^b ± 1.5
		С	$0.26^{ab} \pm 0.02$	$33.82^{b} \pm 0.90$	$0.040^{a} \pm 0.006$	1.69 ^{bc} ± 0.20	265.8 ^b ± 4.6
		D	$0.24^{ab} \pm 0.03$	$34.00^{b} \pm 1.48$	$0.032^{a} \pm 0.011$	$1.60^{b} \pm 0.25$	$262.8^{b} \pm 4.9$
Mussel ^b	April 2006	Α	$0.19^{ab} \pm 0.02$	$10.73^{a} \pm 0.51$	$0.077^{a} \pm 0.007$	0.87 ^{ab} ± 0.06	$16.64^{a} \pm 0.55$
	(Dry season)	в	$0.19^{ab} \pm 0.01$	$9.10^{a} \pm 0.65$	$0.060^{a} \pm 0.004$	0.87 ^{ab} ± 0.04	$15.57^{a} \pm 0.51$
		С	$0.18^{ab} \pm 0.01$	$9.94^{a} \pm 0.01$	0.041 ^a ± 0.005	$1.03^{ab} \pm 0.05$	$16.12^{a} \pm 0.56$
		D	$0.18^{ab} \pm 0.01$	9.29 ^a ± 0.50	$0.034^{a} \pm 0.001$	$0.96^{ab} \pm 0.10$	$17.48^{a} \pm 0.78$
	August 2006	Α	$0.27^{ab} \pm 0.01$	$5.00^{a} \pm 0.61$	$0.145^{b} \pm 0.035$	$2.37^{\circ} \pm 0.18$	9.47 ^a ± 0.26
	(Rainy season)	в	$0.26^{ab} \pm 0.01$	4.93 ^a ± 0.25	$0.066^{a} \pm 0.010$	$2.57^{\circ} \pm 0.08$	$9.48^{a} \pm 0.36$
		С	$0.26^{ab} \pm 0.01$	$5.08^{a} \pm 0.45$	$0.050^{a} \pm 0.009$	$2.55^{\circ} \pm 0.22$	$9.25^{a} \pm 0.13$
		D	$0.27^{ab} \pm 0.01$	5.60 ^a ± 0.67	$0.059^{a} \pm 0.020$	2.61°± 0.15	9.50 ^a ± 0.24
Green macroalgae ^c	April 2006	в	$0.10^{a} \pm 0.01$	$7.46^{a} \pm 0.70$	$0.029^{a} \pm 0.002$	$1.57^{b} \pm 0.38$	$14.44^{a} \pm 0.93$
	(Dry season)	С	$0.15^{a} \pm 0.01$	$10.05^{a} \pm 0.70$	$0.029^{a} \pm 0.002$	1.68 ^{bc} ± 0.38	$12.66^{a} \pm 0.93$
	August 2006	в	$0.13^{a} \pm 0.01$	$3.20^{a} \pm 0.28$	$0.021^{a} \pm 0.002$	$1.62^{b} \pm 0.02$	$6.41^{a} \pm 0.14$
	(Rainy season)	С	$0.19^{ab} \pm 0.01$	$3.36^{a} \pm 0.07$	$0.025^{a} \pm 0.005$	$4.94^{d} \pm 0.01$	$6.28^{a} \pm 0.36$

^aDifferent exponent letter by column means significant differences (P < 0.05);

^b n=4 at each station; ^cn=3 at each station.

different turnover rates of metals and the fact that levels of metals are a function of many variables, not only those of the water-particulate and/or water-dissolved phases. Mean concentrations of Cd, Pb, and Zn in *C. cortezien*-

340 zes in this study were significantly lower than previously reported by Ruelas-Inzunza and Páez-Osuna^[24] in the same species from one mangrove site in the lagoon system: for Cu, 2.1–3.0 times; for Pb, 2.5–65.8 times; and for Zn, 3.1–11.1 times. The reason for this could be either that the sta-

345 tions sampled in the present study are in areas of low impact from metal pollution and/or there has been a decrease over the years in metal discharges into the lagoon system. However, it is recognized that there are many factors influencing metal accumulation and variable patterns of concentration

350 between organisms and environments can be present in similar conditions.^[2]

The soft tissue of mussel (*Mytella strigata*) had a pattern of metal distribution similar to those of the bioavailable fraction and the oyster, with the following ranges ($\mu g/g$):

355 Zn (9.25–17.48)> Cu (4.93–10.73)> Pb (0.87–2.61)> Cd (0.18–0.27)>Hg (0.034–0.145). Seasonal variations in concentrations were detected for Pb, with the highest (P < 0.05) levels during the rainy season; and for concentrations of Zn, but with the highest levels (P < 0.05) during the dry sea-</p>

son. Most of the stations showed a similar pattern of Hg distribution, but a significantly (P < 0.05) high value was observed at station A during the rainy season. No significant (P > 0.05) variations in Cd and Cu concentrations

were observed at the four stations during either sampling, but Cu levels during the dry season were higher than during 365 the rainy season. Correlation analysis showed the following significant (P < 0.05; n=32) metal associations in mussel tissue: Cd:Zn (r= -0.97), Cd:Cu (r= -0.96), Cd:Pb (r= 0.97), Cu:Pb (r= -0.96), Cu:Zn (r= -0.99), and Pb:Zn (r= -0.98). From these results it is clear that there are related common pollution sources and similar internal mechanisms between Cd and Pb, and between Cu and Zn in the mussel. Significant correlations (P < 0.05; n=24) between water phases and the mussel were detected for Cu (r= 0.78), Pb (r= -0.98), and Zn (r= -0.99). As with the oyster results, it is evident that, for most of the metals, water-dissolved and/ or watersuspended phases are not the only ones that influence the content in tissues of organisms.

Mean metal concentrations in *M. strigata* were lower than in previous data reported for organisms of the same 380 species sampled at mangrove sites in the Urias lagoon system^[24–26]: 1.5–5.6 times lower for Cd; 1.2–35.5 for Cu; 0.4–11.5 for Pb; and 4.4–11.9 for Zn. This may simply result from discharges of materials containing such metals having been more elevated in previous years. This may simply result from a decrease from previous years in discharges of materials containing such metals. This is reasonable in the case of Pb, given the recent removal of Pb from gasoline^[27], but it is difficult to explain for the other metals.

Green macroalgae (Caulerpa serticularioides) was sam- 390 pled only at stations B and C during both seasons, and the following ranges of concentrations were determined (μ g/g): Zn (6.28–14.14)>Cu (3.20–10.05)>Pb (1.57–4.94)>Cd (0.10–0.19)>Hg (0.021–0.029). No signifi-

- 395 cant (P > 0.05) seasonal variations were detected in Cd, Cu, Hg and Zn concentrations. However, concentrations of Cu during the dry season were two times higher than in the rainy season, while Zn shows the opposite behavior, with the higher levels during the rainy season. With respect to Pb,
- 400 both stations showed a similar concentrations, but a significantly (P < 0.05) high concentration was observed at station C during the rainy season. Pearson correlation analysis showed only one significant (P < 0.05; n=12) association between Cu and Zn (r= 0.93), confirming the related com-
- 405 mon pollution sources and similar internal mechanisms of these metals in the three organisms sampled. No significant correlation (P > 0.05) between metal levels in water phases and the green macroalgae were detected, demonstrating that not only water-dissolved metals influence their
- 410 content. This result is partially contrary to that obtained by Huerta-Díaz et al.^[28] in which a correlation between Cu and Zn was observed in seaweed and seawater, using a log-log regression.
- There are no previous data on metal concentrations in *C. serticularioides* from lagoon systems in México. Páez-Osuna et al.^[29] described Cd, Cu, and Zn concentrations in *E. intestinalis* and *U. lactuca* from a mangrove area in Urías lagoon. In the present study, levels of Cd and Cu were similar to or slightly lower than those reported in the earlier
- 420 study for both macroalgae species, but Zn levels were significantly lower (between 7.9 and 25.2 times). These differences are related to each species capability to accumulate metal, because with the exception of Pb, there is no evidence that discharges of metals into the lagoon system from anthro-
- 425 pogenic sources have diminished in recent years.

Metal bioconcentrations

Bioaccumulation is an indicator of the chemical exposure of organisms in different ecosystems. This process occurs when organisms take in metals that are bioavailable in

430 their surrounding environment.^[2] Defined as the ratio between the metal concentration in the organism and that in the bioavailable fraction in the sediment/water-dissolved phase,^[30] bioconcentration factors (BCF) were calculated for the bivalves and macroalgae species sampled in this 435 study (Fig. 2).

The general mean order of BCF in oyster C. corteztenzes was Zn (10.6)>>Cu (2.35)>Cd (0.46) \approx Hg (0.44)> Pb (0.14). Comparing stations between seasons, BCF for Cu and Zn were slightly higher in the dry season than in the

- 440 rainy season, were similar during both seasons in the case of Cd and Hg, and lower during the dry season than the rainy season for Pb. Similar behavior in BCF was found by Soto-Jiménez et al.^[31] in the oyster *Crassostrea iridescens* at locations in Mazatlán Bay, and by Szefer et al.^[32] in the
- 445 rocky oyster Ostrea cucullata at sites in the Gulf of Aden

(Yemen), demonstrating the high capacity of oyster species to accumulate Zn and Cu with relation to the available fraction in sediments, a capacity that is more limited in the cases of the other metals.

In the mussel Mytella strigata, the general order of mean 450 BCF differs from that of the oyster: Hg (0.53)> Cu (0.44) \approx Zn (0.43) \approx Cd (0.39) > Pb (0.22). The BCF values for Cu and Zn were higher at all of the stations in the dry season than in the rainy season. The opposite occurs with Cd, Hg and Pb, but the seasonal variation was more clear 455 in the cases of Cu and Pb. These values are significantly lower than those previously reported by Szefer et al.[26] from mangrove areas in the Urías lagoon system: 1.3-3.3 times for Cd, 2.5-3.9 times for Cu, and 3.0-6.3 times for Zn; in contrast, BCF values are two times higher for Pb. Mussel 460 species are recognized as excellent biomonitors of heavy metal exposure and have been used as biomonitors of metals in temperate coastal environments.[3,33] Recently, Silva et al.[34] described Mytella charruana as a good indicator of metal exposure on the tropical Brazilian coast. Considering 465 this, results of the present study indicate that in the lagoon system in the Mazatlán harbor, heavy metal impacts have decreased in recent years. The relatively high BCF for Hg show that M. strigata can be used as an indicator of exposure to this metal. This is important considering that most 470 organically toxic species are produced in reduced environments, and >60% of total mercury is stored as methylmercury in organisms.[35]

The mean BCF values for green macroalgae Caulerpa serticularioides had the following order: Zn (23571.3)>>Cu 475 (2311.2)>Pb (1170.8)>Cd (404.9)>Hg (29.4). Slight variations in BCF were detected by season at all stations, the higher values found during the dry season. These BCF values reveal different capacities of this organism to accumulate different metals: very high for Zn, considerable for Cu 480 and Pb, moderate for Cd, and low for Hg. The efficiency of macroalgae as biomonitors has been documented by different authors.[28,29,36,38] They have the advantage that metal concentrations in the tissue are proportional to the dissolved concentrations in the surrounding waters, reflecting 485 suspected or known localized increases in metal abundance. The main disadvantage of using macroalgae as biomonitors on the subtropical pacific coast of Mexico is related to the uncertainty about patterns of metal uptake among the different species present.[29] 490

Based on BCF values for species in the lagoon system, oyster *C. cortezienzes* can be used as a biomonitor for Zn and Cu exposure, mussel *M. strigata* as a bioindicator of Hg exposure, and green macroalgae *C. serticularioides* as a biomonitor of all of the five metals studied. Macroalgae is more highly recommended as a biomonitor for Hg exposure since it produces higher BCF values than bivalves, because high levels of accumulation occur even at low exposure levels, as was recently documented in other species from a coastal lagoon in Portugal.^[38]

8



Fig. 2. Mean bioconcentration factors determined in the three organisms sampled from stations in the "Estero de Urias" lagoon system, Mazatlán harbor.

Conclusions

The data for whole metal in water obtained in the present study exceeds the background levels in open sea and coastal waters. Total metal concentrations in sediment had the or-

der Zn>Pb>Cu>Cd>Hg, but in the bioavailable fraction the order was Zn>Cu>Pb>Cd>Hg. The bioavailable concentrations fall between the TEL and PEL criteria of sediment quality guidelines, indicating a level occasionally expected to be associated with adverse biological effects

9

580

The pattern of metal distribution in organisms was Zn>Cu>Pb>Cd>Hg. Seasonal variations were detected only for Pb and Zn. Correlations between Cd, Cu, Pb, and Zn were indicative of similar assimilation and stor-

- 515 age mechanisms, common sources of contamination, and that there is no simultaneous bioavailability. Correlations between metal concentrations in oysters and in the bioavailable fraction in sediments or the suspended phase in water are related to different turnover rates of metals and
- 520 the fact that levels of metals are a function of many variables, and not only of metal contents in the waterparticulate and/or water-dissolved phases. Metal concentrations in samples from the lagoon system were lower than previously reported for samples of the same and
- 525 similar species from the same area, which may indicate decreases in anthropogenic metal impacts in the study area.

The BCF showed different patterns in organisms. For the oyster it was Zn>>Cu>Cd≈Hg>Pb, for the mus-530 sel it was Hg>Cu≈Zn≈Cd>Pb, and for the macroalgae it was Zn>>Cu>Pb>Cd>Hg. Based on values obtained for BCF in the lagoon system, oyster *C. tridescens* can be used as a biomonitor of Zn and Cu exposure, mussel *M. strigata* as a bioindicator of Hg exposure, and

- 535 green macroalgae C. serticularioides as a biomonitor of all of the five metals studied. However, macroalgae is more recommended as a bioindicator for Hg because it produces higher BCF values when exposure levels are low.
- 540 Tissue levels of metals in bivalves/macroalgae must not reflect the actual bioavailable metal content of sediments or water-dissolved, because by using processes of regulation and detoxification, organisms modify their net accumulation. Bioaccumulation of metals within an organ-
- 545 ism results from complex interactions between physiological factors (growth, weight loss, absorption, and accumulation), chemical factors (metal concentration, speciation, and bioavailability); and environmental factors (temperature and food availability; Phillips and Rainbow, 1994; Lu-
- 550 oma and Rainbow, 2005); variations in which may produce differences in BCF values for the same metal and species. Bioaccumulated metal is not necessarily toxic but BCF values are good indicators of the metal exposure of organisms in an ecosystem, and an adequate tool for evaluat-
- 555 ing anthropogenic contributions of trace metals to marine environments.

Acknowledgments

We are grateful to H. Bojórquez-Leyva, A. Nuñez-Pastén, A. Castro del Río and G. Ramírez-Reséndiz, for their technical support in sampling operations, granulometric

analysis and preparation of the figures. We thank also

to Summer McKean for help in the preparation of the manuscript.

References

- Luoma, S.N. Can we determine the biological availability of 565 sediment-bound trace elements? Hydrobiol. 1989,176/177(1), 379– 396.
- [2] Luoma, S.N.; Rainbow, P. Why is metal bioaccumulation so variable? Biodynamics as a unifying concept. Environ. Sci. Tech. 2005, 39(7), 1921–1931.
- [3] Phillips, D.J.H.; Rainbow, P.S. Biomonitoring of trace aquatic contaminants. Elsevier Science Publishers: London, 1994; 371 pp.
- [4] Harbison, P. Mangrove muds a sink and source for trace metals. Mar. Poll. Bull. 1986, 17(6), 246–250.
- [5] Tam, N.F.Y.; Yao, M.W.Y. Normalization and heavy metal contamination in mangrove sediments. Sci. Total Environ. 1998, 216 (1-2), 33-39.
- [6] Lankford, R.R. Coastal lagoons of Mexico, their origin and classification. In *Estuarine Processes*; M. Wiley Ed.; Academic Press: New York, 1977; 174–182.
- [7] Pritchard, D.W. What is an estuary: physical viewpoint. In *Estuaries*; G. Lauff Ed.; American Association for the Advanced of Science: Washington, DC, 1967; 3–5.
- [8] US Environmental Protection Agency. Assigning values to nondetected/non-quantified pesticide residues in human health food 585 exposure assessments. US Environmental Protection Agency, Office of Pesticide. http://www.epa.gov/pesticides/trac/science/ trac3b012.pdf. 2000. (accessed May 22, 2007).
- [9] Loring, D.H.; Rantala, R.T.T. Manual for the geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter. Earth Sci. 590 Rev. 1992, 32(4), 235–283.
- [10] Rauret, G. Rubio, R.; López-Sánchez, J.F. Cassasas, E. Determination and speciation of cooper of a river Mediterranean (River Tenes, Catalonia, Spain). Water Res. 1988, 22(4), 449– 455. 595
- [11] Folk, R.L. Petrology of sedimentary rocks. Hemphills Pub. Co: Austin, Texas. 1974; 182 pp.
- [12] Littau, S.E. Acid digestion of sediments Sample. Preparation Report. Woods Oceanographic Institute: Woods Hole, MA, 1996.
- [13] Huerta-Diaz, M.A.; Morse, J.W. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. Mar. Chem. 1990, 29, 119–144.
- [14] NAS. The International Mussel Watch. National Academy of Sciences: Washington, DC. 1980.
- [15] Zar, J. Biostatistical analysis. Prentice-Hall: New Jersey. 1999; p. 660. 605
 [16] StatSoft. STATISTICA for Windows computer program, version
- 6.0. StatSoft: Tulsa OK, 1996.
 Sadiq, M. Taxic metal chemistry in marine environments. Marcel Dekker: New York. 1992; p. 389.
- [18] Locatelli, C.; Astara, A.; Vasca, E.; Campanella, V. Voltammetric 610 and spectroscopic determination of toxic metals in sediments and seawater of Salerno Gulf. Environ. Monitor. Assess. 1999, 58(1), 23–37.
- [19] Bryan, G.W. Langston, W.J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United 615 Kingdom estuaries: a review. Environ. Poll. 1992, 76(2), 89– 131.
- [20] Sañudo-Wilhelmy, S.A.; Flegal, A.R. Trace element concentrations in the surf zone and in coastal waters of Baja California, Mexico. Environ. Sci. Tech. 1996, 30(5), 1575–1580. 620
- [21] Soto-Jiménez, M.F.; Páez-Osuna, F. Distribution and normalization of heavy metal concentrations in mangrove and lagoonal sediments

10
Trace metals accumulation in lagoon ecosystem, Mazatlán Harbor

from Mazatlán harbor (SE Gulf of California). Est. Coast. Shelf [30] Fisher, N.S.; Reinfelder, J.R. The trophic transfer of metals in marine 655 Sci. 2001, 53(3), 259–274. [30] Fisher, N.S.; Reinfelder, J.R. The trophic transfer of metals in marine 655

- 625 [22] MacDonald, D.D.; Carr, R.S.; Calder, F.D.; Long, E.R.; Ingersoll, C.G. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. Ecotoxicology 1996, 5(5), 253–278.
- [23] Szefer, P. Possible priorities for future research in the field of marine environmental pollution. Sci. Total Environ. 2000, 249(1-3), 385– 394.
 - [24] Ruelas-Inzunza, J.R.; Páez-Osuna, F. Comparative bioavailability of trace metals using three filter-feeder organisms in a subtropical coastal environment (Southeast Gulf of California). Environ. Poll. 2000, 107(3), 437–444.
- 635 [25] Marmolejo-Rivas, C.; Páez-Osuna, F. Trace metals in tropical coastal lagoon bivalves, Mytella strigata. Bull. Environ. Contamin. Tox. 1990, 45(4), 545-551.
- [26] Szefer, P.; Geldon, J.; Ali, A.A.; Páez Osuna, F.; Ruiz-Fernández, A.C.; Guerrero-Galvan, S.R. Distribution and association of trace
- 640 metals in soft tissue and byssus of *Mytella strigata* and other benthal organisms from Mazatlán harbour, mangrove lagoon of the northwest coast of México. Environ. Inter. 1998, 24, 359-374.
 [27] Soto-Jiménez, M.F.; Hibdon, S.A.; Rankin, C.W.; Agarawi, J.; Ruíz-
- Fernández, A.C.; Páez-Osuna, F.; Flegal, A.R. Chronicling a century of lead pollution in Mexico: stable lead isotopic composition analyses of dated sediment cores. Environ. Sci. Technol. 2006. 40(3).
- [28] Huerta-Diaz, M.A.; de León-Chavira, F.; Lares, M. L.; Chee-Barragán, A.; Siqueiros-Valencia, A. Iron, manganese and trace
- 650 metal concentrations in seaweeds from the central west coast of the Gulf of California. Appl. Geochem. 2007, 22(7), 1380–1392.
 - [29] Páez-Osuna, F.; Ochoa-Izaguirre, M.J.; Bojórquez-Leyva, H.; Michel-Reynoso, I.L. Macroalgae as biomonitors of heavy metal availability in coastal lagoons from the subtropical Pacific of Mexico. Bull. Environ. Cont. Toxicol 2000, 64 (6), 846-851.

- [30] Fisher, N.S., Reinfelder, J.R. The trophic transfer of metals in marine 65 systems. In *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*; A. Tessier; D.R. Turner, Eds. John Wiley & Sons: Chichester; 1995; 363-406.
- [31] Soto-Jiménez, M.F.; Páez-Osuna, F.; Morales-Hernández, F. Selected trace metals in oyster (*Crassostrea iridescens*) and sediment from the discharge zone of submarine sewage outfall in Mazatlán Bay (southeast Gulf of California): chemical fractions and bioaccumulation factors. Environ. Poll. 2001, 114(3), 357–370.
- [32] Szefer, P.; Ali, A.A.; Ba-Haroon, A.A.; Rajeh, A.A.; Geldon, J.; Nabrzyski, M. Distribution and relationships of selected trace metals in mollusks and associated sediments from the Gulf of Aden, Yemen. Environ. Poll. 1999, 106(3), 299–314.
- [33] Cantillo, A.Y. Comparison of results of Mussel Watch programs of the United States and France with worldwide Mussel Watch studies. Mar. Poll. Bull. 1998, 36(9), 712–717. 670
- [34] Silva, C.A.R.; Smith, B.D.; Rainbow, P.S. Comparative biomonitors of coastal trace metal contamination in tropical South America (N. Brazil). Mar. Environ. Res. 2006, 61 (4), 439–455.
- [35] Fitzgerald, W.F.; Lamborg, C.H. Geochemistry of mercury in environment. In *Environmental Geochemistry. Treatise of Geochemistry*, S. Lollar; H.D. Holland; K.K. Turekian, Eds. Elsevier-Pergamon: Oxford. 2005, 108–148.
- [36] Villares, R.; Puente, X.; Carballeira, A. Ulva and Enteromorpha as indicators of heavy metal pollution. Hydrobiol. 2001, 462(1-3), 221-232. 680
- [37] Villares, R.; Puente, X.; Carballeira, A. Seasonal variation and background levels of heavy metals in two green seaweeds. Environ. Poll. 2002, 119(1), 79–90.
- [38] Coelho, J. P.; Pereira, M.E.; Duarte, A.; Pardal, M.A. Macroalgae response to a mercury contamination gradient in a temperate coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). Estuarine, Coast. Shelf Sci. 2005, 635(3), 492–500.