

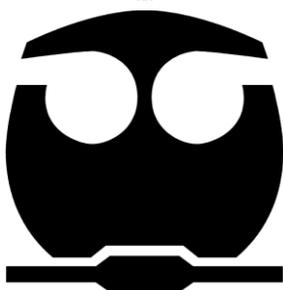


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**VARIABILIDAD ESPACIO-TEMPORAL DE
COBRE Y CADMIO EN LA BAHÍA DE TODOS
SANTOS, ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, EN
EL PERIODO VERANO 2001 – PRIMAVERA 2002**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
PRESENTA:
VLADIMIR MENDOZA LAVANIEGOS



MÉXICO, D. F.

AÑO 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente: Ricardo Pérez Camacho

Vocal: Alfonso Durán Moreno

Secretario: María Lucila del Carmen Lares Reyes

1er. Suplente: Georgina Artemisa Duarte Lisci

2do. Suplente: Néstor Noé López Castillo

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Biogeoquímica de Elementos Traza y Radioisótopos del Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE).

Asesor del tema: María Lucila del Carmen Lares Reyes

Sustentante: Vladimir Mendoza Lavaniegos

Agradecimientos

Número 1: La familia. Por haberme alojado, asesorado, regañado, apoyado, señalado, corregido, protegido y un sin fin de verbos más con la misma terminación e igualmente aplicables. En esta lista caben los que fueron factores directos (mamá, papá, hermano, tíos y primos) y los que con su aliento me hacían dar un poco más de mí (familia Mendoza). Por fin entendí a qué se referían con aquella trillada frase “es por tu bien más que por el mío”.

Después viene una lista que siempre queda corta y es la que corresponde a la familia elegida, es decir, los amigos. Desde aquellos que conocí en los propedéuticos (Ximena, Valeria, Mauricio, Marco, Bruno, Laura, Franco, Mario, Gabriela, etc.) hasta los que fui anexando a mi lista de inolvidables camaradas a lo largo de la carrera (Otaku, Christian, Memo, Aarón, Roco, Marún, Alicia, Jail, Pancho, Luis, Leo, etc.). Están también los amigos extra-aula que compartían la misma afición conmigo por el fútbol y que de muchas maneras me ayudaron (Carlos, Santiago, Quetza, Beto, etc.). No se quedan fuera los camaradas de Ensenada que siempre que los visitaba me procuraban (Tania, Abraham, Christopher[†], Manuel[†], Miguel, etc.).

Otro agradecimiento muy grande es a la Universidad por haberme abierto sus puertas para yo abrir mi mente, ojos y corazón ante la sociedad que me rodea. Me siento en deuda ante el privilegio de haber culminado mi educación pública en la Máxima Casa de Estudios del país. Concreté el sueño de estudiar en la Facultad donde alguna vez un Nobel cursó la que a la postre sería la carrera por mí elegida.

Por último y no por eso menos importante, un gran agradecimiento a la Dra. Lucila Lares Reyes por haberme asesorado en este trabajo de tesis además de muchas otras muestras de apoyo. Fue una excelente manera de trabajar algo relacionado con la tierra (¿mar?) que me vio nacer y experimentar un estilo diferente de hacer las cosas.

Dedicado a mi mamá por ser la mujer más trabajadora y honesta que conozco.

Variabilidad Espacio-Temporal de Cobre y Cadmio en la Bahía de Todos Santos, Ensenada, Baja California, en el periodo verano 2001 – primavera 2002

Resumen

Se evaluó la variabilidad espacial y temporal de la concentración de los metales traza cobre (Cu) y cadmio (Cd) disueltos en muestras de agua de mar superficial de 8 estaciones costeras de la Bahía de Todos Santos (BTS) y una exterior en Ensenada, Baja California, recolectadas en las cuatro estaciones climáticas ocurridas durante el periodo 2001-2002 (comenzando en verano y finalizando en primavera).

Las estaciones de muestreo fueron divididas en tres regiones dependiendo de la zona y grado probable de impacto antropogénico. La relación de las concentraciones promedio entre regiones de estudio para todo el periodo anual evaluado fue la siguiente:

Cu: Centro (Región 2) > Noroeste (Región 1) > Sur-Sureste (Región 3)

Cd: Centro (Región 2) > Sur-Sureste (Región 3) > Noroeste (Región 1)

El estudio por regiones de los puntos de muestreo presentó estacionalidad (variabilidad temporal) nula tanto para Cu como para Cd en la región ubicada en el centro de la BTS que incluye la rada portuaria y una marina privada. Esta región se considera dominada por efectos antropogénicos ya que los niveles de los metales fueron sustancialmente más altos que en el resto de la bahía tanto para el cobre como para el cadmio: un orden de magnitud superior y del doble, respectivamente.

Se plantea que la variabilidad temporal del cobre en las regiones que incluyen embarcaderos o muelles se ve enmascarada por los aportes antropogénicos; esta propuesta es apoyada por el hecho de que se encontró que la región sur-sureste (carente de puertos) muestra indicios de estacionalidad congruente con los periodos de surgencias marinas reportados en la BTS (altas concentraciones en primavera y verano). El cadmio, por otro lado, presentó estacionalidad en las regiones noroeste y sur-sureste de la bahía.

La región centro –considerada contaminada por ambos metales- presentó una relación Cu/Cd mucho más alta que en las regiones con poca actividad marítima (noroeste y sur-sureste). Es posible que los dos puntos de muestreo que componen dicha zona -rada portuaria y la marina privada (Coral Marina)- se distingan entre sí en la concentración de Cu (Coral Marina > Puerto) sólo por el tipo de barcos que albergan. Coral Marina da servicio a pequeñas embarcaciones de particulares (son las que más cobre aportan al agua de mar) mientras que el puerto recibe embarcaciones de todo tamaño y giro (comercio, industria, turismo, particulares, pesca, etc.).

Índice	Página
I. Introducción	1
II. Antecedentes	4
II.1. Metales pesados	4
II.2. Cadmio	6
II.3. Cobre	10
II.4. Pinturas anti-incrustantes	12
II.5. Área de estudio	13
II.5.1. Localización geográfica	14
II.5.2. Circulación superficial	17
II.5.3. Tráfico marítimo	18
II.6. Surgencias	19
II.6.1. Breve descripción	19
II.6.2. Incidencia en el área de estudio	20
II.7. Resina de intercambio iónico Chelex® 100	22
II.8. Normatividad	24
III. Hipótesis	26
IV. Objetivos	26
IV.1. Objetivo general	26
IV.2. Objetivos particulares	26
V. Metodología	27
V.1. Laboratorio	27
V.2. Limpieza del material	28
V.3. Tratamiento de las muestras	29
V.3.1. Grado de pureza de los reactivos	29
V.3.2. Preconcentración con Chelex® 100	30
V.3.3. Determinación de la concentración por EAA-HG	31
V.3.3.1 Adición estándar	31
V.3.3.2 Programas de medición	32
V.4. Material de referencia	32
V.5. Procesamiento de datos	33
V.6. Análisis estadístico	33
V.7. Regionalización	34
VI. Resultados y discusión	36
VI.1. Cadmio	36
VI.1.1. Variabilidad espacial del Cd	37
VI.1.2. Variabilidad temporal del Cd	42
VI.2. Cobre	46
VI.2.1. Variabilidad espacial del Cu	47
VI.2.2. Variabilidad temporal del Cu	53
VII. Conclusiones	55
VIII. Recomendaciones	57
IX. Anexos	59
Anexo 1. Concentración de Cu de todas las muestras analizadas (verano-otoño)	59

Anexo 2. Concentración de Cu de todas las muestras analizadas (invierno-primavera).....	60
Anexo 3. Concentración de Cd de todas las muestras analizadas (verano-otoño).....	61
Anexo 4. Concentración de Cd de todas las muestras analizadas (invierno-primavera).....	62
Anexo 5. Concentraciones de Cd (nM) en las estaciones de la BTS y su comportamiento climático.....	63
Anexo 6. Promedios anuales de Cu (nM) en la BTS.....	64
X. Bibliografía	65

Lista de Figuras	Página
Figura 1. Ejemplos de distribuciones verticales de Cd y PO_4^{3-} y la correlación Cd vs. PO_4^{3-} en el Océano Pacífico: dos en la Corriente de California y uno en la parte oriental del Pacífico.....	8
Figura 2. Perfiles verticales de Cu y Al en distintos sitios al noroeste del Océano Pacífico.....	11
Figura 3. Área de estudio.....	16
Figura 4. Generalización de la circulación en la BTS durante los regímenes predominantes de vientos del oeste (verano) y norte (invierno) adaptada de Mateos et al., (2009).....	18
Figura 5. Localización de las estaciones del PFEL cercanas a la BTS de las cuales se obtuvieron los índices de surgencia para el periodo de estudio.....	21
Figura 6. Índices de surgencia mensuales para los dos puntos geográficos más cercanos a la BTS durante los años 2001 y 2002.....	21
Figura 7. Índices de Surgencia en la Corriente de California. La franja entre las líneas punteadas representa la zona cercana a la BTS.....	22
Figura 8. Camas tipo de copolímeros estireno-divinilbenceno.....	23
Figura 9. Estructura de Chelex [®] 100 como función del pH.....	24
Figura 10. Estructura del CuPT_2 , biocida componente de muchas pinturas anti-incrustantes.....	25
Figura 11. Regionalización de la BTS.....	35
Figura 12. Variabilidad espacial y temporal de Cd en la BTS en el periodo verano 2001 – primavera 2002.....	37
Figura 13. Variabilidad temporal de Cd en las regiones de la BTS.....	43
Figura 14. Variabilidad temporal del Cd en todas las estaciones de la BTS.....	45
Figura 15. Variabilidad espacial y temporal de Cu en la BTS durante el periodo verano 2001 – primavera 2002.....	47
Figura 16. Variabilidad temporal del Cu en las regiones de la BTS en el periodo verano 2001 – primavera 2002.....	54

I. Introducción

México es un país con un gran litoral. Sus más de 10 mil kilómetros de línea de costa (lo ubican entre los 15 países más destacados en dicho rubro. Sin embargo, contrasta que el número de puertos de altura que alberga en el Pacífico mexicano es bajo albergando nueve puertos en 7,800 km de costa (*i.e.* un puerto cada 860 km) mientras que en el Golfo de México se ubican 7 puertos en 2,800 km de costa (*i.e.* un puerto cada 400 km) (Ortiz-Pérez y de la Lanza Espino, 2006).

Al ser pocos, los puertos de altura en el Pacífico mexicano concentran las actividades y operaciones marítimas; es por ello que la calidad ambiental del agua de mar alrededor de éstos debe de evaluarse permanentemente para saber si existen afecciones significativas a las actividades de turismo, pesca y, en general, la salud humana y la biota marina (especies que habitan determinada zona).

El agua de mar puede caracterizarse de muchas formas de acuerdo a sus propiedades físicas, químicas, biológicas, etc. (turbidez, pH, salinidad, concentración de metales, temperatura, etc.). Por ejemplo, Locatelli (1999) elaboró un criterio empírico de clasificación de agua de mar de acuerdo al contenido de ciertos metales (Cu, Pb, Cd, Zn, Hg) en una especie de alga y otra de almeja.

El interés de la comunidad científica en los metales pesados se ha incrementado en las últimas décadas; en gran parte se debe a su naturaleza contaminante. Comúnmente se supone que dentro de un ciclo biogeoquímico un incremento de un orden de magnitud en la concentración de cierta especie química debe de ser atribuido a contaminación ambiental. La anterior proporción se ha disparado significativamente a niveles hasta 15-20 veces más altos para varios metales en el ambiente (Shubina y Kolesov, 2002).

Como se mencionó anteriormente, en aguas costeras el impacto antropogénico es mayor debido a la actividad marítima, es por eso que estudios ambientales de concentración de metales en dicha zona toman relevancia. Aunado al aporte por causas antrópicas, existen influencias físicas que modifican la distribución de los metales en el mar en las que se incluyen la batimetría, circulación y efectos estacionales (asociados con cambios en la dirección e intensidad de los vientos).

En los océanos, la concentración del cadmio varía como la de un nutriente: agotamiento superficial y enriquecimiento en aguas más profundas (Martin *et al.*, 1976; Lee y Morel, 1995). Debido a este comportamiento un aumento en la concentración del metal en aguas superficiales se considera una buena manera de determinar eventos de surgencias (Bruland *et al.*, 1978).

Por otra parte, el cobre es un metal cuyo perfil de concentración en el mar incluye dos tipos de comportamiento: tipo remoción en aguas superficiales (concentraciones altas en la superficie que disminuyen con la profundidad) y tipo nutriente en aguas profundas (Bruland, 1983). En la BTS al igual que otros puertos de altura del mundo, la concentración superficial costera del Cu sufre incrementos similares a los reportados para San Diego, California, EUA, debido, principalmente, al tipo de pinturas anti-incrustantes que se usan en el fondo de las embarcaciones (Zirino *et al.*, 1998).

Los organismos pueden acumular estos metales en proporción a la concentración de éstos en el agua de mar (Phillips, 1976 a; 1976 b), por eso es importante la vigilancia sistemática de los metales en la BTS ya que en ella existen zonas de cultivo de especies para el consumo humano.

Este trabajo contribuye a incrementar la caracterización química –en términos de concentración superficial de Cu y Cd disueltos- del agua de mar de la BTS ya que son escasos los trabajos sobre metales disueltos en la zona, sobre todo en la parte más costera.

La mayor parte de los estudios en la BTS se han enfocado a la acumulación de metales pesados en tejidos de organismos como mejillones (Suárez-Vidal y Acosta-Ruiz, 1976; Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa, 2001; Segovia-Zavala *et al.*, 2004); otros se han enfocado a sedimentos (Romero-Vargas-Márquez, 1995; Villaescusa-Celaya *et al.*, 1997) y trabajos más recientes sobre metales en aguas superficiales de la BTS no han incluido la zona costera (Lares *et al.* 2008; Lares y Marinone, 2009). Sañudo-Wilhelmy y Flegal (1996) reportaron valores para Cu y Cd superficial en los dos extremos de la boca de la BTS y también en un punto dentro la misma; las muestras fueron tomadas para una sola época del año (periodo de transición primavera-verano de 1989).

II. Antecedentes

II.1. Metales pesados

Los metales pesados son, de manera general, aquellos con 50 o más unidades de masa atómica y densidades superiores a los 8 g cm^{-3} . Los metales disueltos en el mar que son considerados como elementos traza normalmente se encuentran en el intervalo de concentraciones que va desde un orden micromolar (10^{-6}) como máximo hasta niveles del orden femtomolar (10^{-15}) como mínimo. La concentración de $\sim 10 \mu\text{mol kg}^{-1}$ marca el límite entre los macro y micro metales marinos (Bruland y Lohan, 2003). Para resaltar la diferencia de concentraciones tomemos, por ejemplo, al sodio (Na^+), el catión más abundante en el mar cuya concentración oscila alrededor de los 0.5 mol kg^{-1} mientras que el iridio (Ir) -un elemento poco abundante en el planeta- se encuentra en cantidades cercanas a los 0.5 fmol kg^{-1} , es decir, hasta 15 órdenes de magnitud de diferencia.

La contaminación de la biósfera por metales pesados o traza se ha acelerado de manera dramática desde la revolución industrial. De manera muy general las principales fuentes de metales pesados son los combustibles fósiles, la minería, los desechos urbanos, productos agroquímicos y el drenaje. Además, hay un gran número de depósitos minerales que de manera natural contienen importantes concentraciones de metales pesados así como volcanes que constantemente aportan cuotas importantes tanto en superficies continentales como en fondos marinos (Tovar-Sánchez *et al.*, 2009 y las referencias ahí citadas).

Los metales iónicos generalmente comparten la capacidad/tendencia a interactuar con material biológico vía la formación de complejos. Este comportamiento se debe a su condición de esenciales para la vida y/o para la reproducción de determinados organismos (Fränzle y Markert, 2007).

Como cofactores de metaloenzimas y proteínas, los metales están involucrados en todos los procesos metabólicos generales del fitoplancton, incluyendo la fotosíntesis, respiración y asimilación de los nutrientes principales. Desempeñan un papel esencial al mantener la conformación y estructura terciaria de algunas proteínas. En algunas enzimas, los metales están presentes en sitios catalíticos y facilitan las reacciones de óxido-reducción transfiriendo electrones de una pareja redox a otra (Morel *et al.*, 1991). En otras enzimas, por ejemplo la fosfatasa alcalina (una metaloenzima del Zn), los metales se desempeñan en los sitios activos como ácidos de Lewis (Hay, 1984).

El cobre y el cadmio son dos elementos que de manera natural entran en el ciclo biogeoquímico del mar. Además, su adición antropogénica a dicho ciclo incluye fuentes muy variadas, por ejemplo, parques industriales, precipitación pluvial, navíos de todo tipo, resuspensión de sedimentos previamente contaminados y recubrimientos (pinturas) anti-incrustantes para fondos de buques en el caso del cobre.

Las formas en que se encuentran disueltas estas especies son diversas, desde complejos orgánicos e inorgánicos hasta formas iónicas hidratadas libres. Son éstas últimas las que mayor impacto tienen en la toxicidad en organismos marinos.

El Cu y el Cd actúan en dos sentidos: el Cu es necesario para que los procesos fisiológicos se lleven a cabo y el Cd puede sustituir al Zn (metal que sí es esencial) en la misma función debido a su similitud (Lee y Morel, 1995), además, ambos se hacen tóxicos en concentraciones elevadas.

II.2. Cadmio

El Cd es un contaminante asociado con muchos procesos industriales modernos. Se absorbe en cantidades significativas del humo de tabaco, agua, comida y contaminantes en el aire. Se sabe que tiene muchos efectos perjudiciales en la salud de diversas especies y es en humanos y animales donde este metal afecta el hígado, riñones y el sistema vascular. El mecanismo molecular que emplea en las afecciones biológicas no ha sido entendido del todo bien y los puntos específicos donde ataca tampoco se han identificado completamente (Järup y Akesson, 2009). Gran parte de los efectos tóxicos del Cd son resultado de su interacción con elementos esenciales como el zinc (Zn). Estas interacciones pueden ocurrir en diferentes etapas de absorción-distribución, excreción y algunas funciones biológicas dentro de un organismo (Brzóska y Moniuszko-Jakoniuk, 2001).

Contrasta que mientras para los organismos terrestres el cadmio se considera un metal tóxico, en el mar su distribución es del tipo nutriente (agotamiento superficial y enriquecimiento en aguas profundas) (Boyle *et al.*, 1976). Esta interacción con procesos biogeoquímicos marinos lo ha convertido en un gran foco de investigación (Abe, 2004).

Los niveles naturales de Cd en el medio marino no representan mayor riesgo para la biota, pero en concentraciones elevadas (15 ppm ~ 130 μ M) puede tener efectos importantes en peces como lo son el color de piel (palidez), asfixia, desorientación (nado en zonas superficiales), pérdida de apetito, disminución de niveles de glóbulos rojos y hemoglobina, acumulación en hígado y músculos (Osman *et al.*, 2009).

Diversos académicos atribuyen a la distribución de Cd en agua de mar una influencia significativa de la asimilación del metal por parte del fitoplancton en aguas superficiales, la descomposición de la materia orgánica producida y una remineralización en aguas profundas; lo anterior lo relacionan ampliamente con ciclos biológicos de importantes constituyentes marinos tales como sales nutrientes y hasta el carbono (Boyle *et al.*, 1976; Bruland, 1980; Martin *et al.*, 1976; Price y Morel, 1990; Saager *et al.*, 1992).

Desde los primeros trabajos sobre distribuciones verticales de Cd en agua de mar en la década de los setenta (Boyle *et al.*, 1976; Bender y Gagner, 1976; Martin *et al.*, 1976), se han encontrado fuertes evidencias de la participación del metal en el ciclo biológico marino debido a la notoria correlación lineal que presenta con los nutrientes fosfatos (PO_4^{3-}) y nitratos (NO_3^-) (particularmente con los primeros, ver Figura 1; Boyle *et al.*, 1976). Esta correlación Cd: PO_4^{3-} es importante porque es característica de cada zona y puede ser útil para detectar desviaciones asociadas a procesos biológicos, efectos antropogénicos o problemas en la recolección de muestras (Bruland *et al.*, 1978).

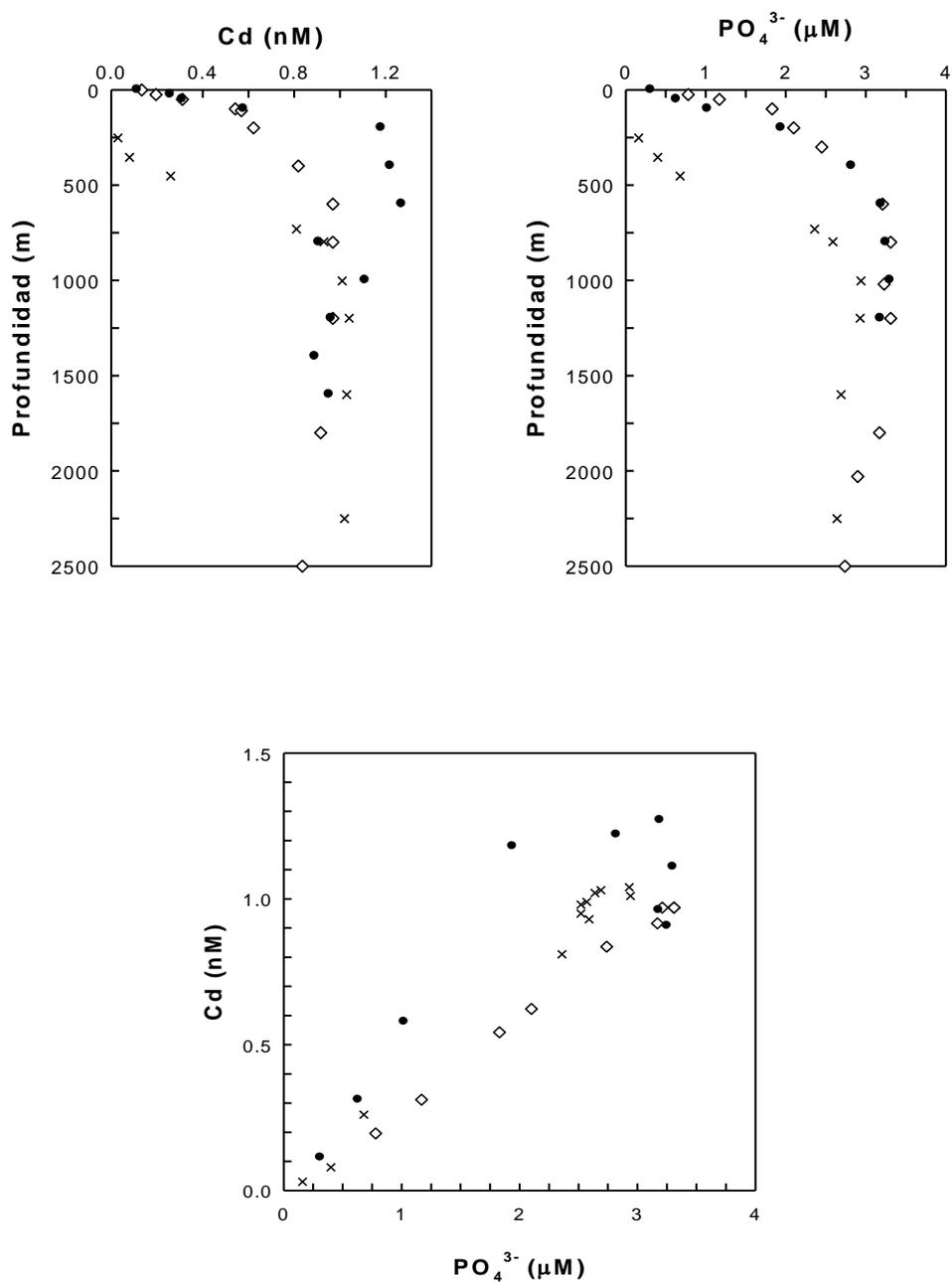


Figura 1. Ejemplos de distribuciones verticales de Cd (izquierda) y PO_4^{3-} (derecha) y la correlación Cd vs. PO_4^{3-} (abajo) en el Océano Pacífico: dos en la Corriente de California y uno en la parte oriental del Pacífico. ●: 47° N, 126° O (Jones y Murray, 1984); ◇: 37° N, 124° O (Bruland *et al.*, 1978); ×: 21° 45' N, 127° E (Pai y Chen, 1994).

La concentración media de Cd en aguas oceánicas se ha estimado que se encuentra en el intervalo de 0.001 – 1.1 nM con un promedio aproximado de 0.7 nM. En aguas comprendidas entre la Corriente de California (CC) y el Pacífico tropical del este el intervalo se ha estimado entre 0.04 nM (superficie) y 1.1 nM (aguas profundas donde ocurre el máximo de fosfatos y nitratos; Bruland *et al.*, 1979). La especie más abundante en la que se encuentra el cadmio en el mar es el CdCl_2^- (Bruland, 1983).

La BTS tiene aportes de Cd por aguas residuales estimados hasta en media tonelada anual. Este valor no es alto ya que al diluirse en el gran volumen de agua de la bahía se pueden alcanzar concentraciones similares a las que presentan las zonas costeras no contaminadas de la zona sur de la CC (Muñoz-Arriola, 1994).

La variabilidad del Cd en aguas costeras en la ensenada del sur de California (Southern California Bight, por su denominación en inglés y que incluye a la BTS) está afectada principalmente por procesos físicos como lo son las surgencias (ver sección II.6) marinas (Segovia-Zavala *et al.*, 1998); se atribuye sólo en 1% la influencia antropogénica a la disponibilidad de este metal (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1991; 1996).

A lo largo de la CC los periodos de surgencias pueden modificar hasta en un 500% la concentración del cadmio en agua de mar superficial en las zonas más costeras (estimado con los datos de van Geen y Husby, 1996). Se ha reportado buena correlación entre los niveles de cadmio y los índices de surgencia (Bakun) en las latitudes 36° y 39° N (valores de r^2 de 0.7 y 0.6, respectivamente) en la

costa oeste de los EUA, sobretodo durante regímenes de fuertes surgencias (van Geen *et al.*, 1992; van Geen y Luoma, 1993; van Geen y Husby, 1996). De igual manera se han observado incrementos en la concentración del Cd en algunos organismos asociados con eventos de surgencia en la BTS (Lares-Reyes, 1988; Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa, 2001).

II.3 Cobre

El Cu es un metal traza esencial para todos los invertebrados marinos pero es tóxico a concentraciones elevadas (Lewis y Cave, 1982; Sunda y Hanson, 1987). En puertos y estuarios es un contaminante común que ha sido estudiado y documentado ampliamente (Hall *et al.*, 1998).

En la tabla periódica está incluido en los metales de transición debido al ion Cu(II) que posee electrones 9d y consiste en la forma más estable del cobre en medios acuosos.

La presencia de Cu en aguas marinas se ha estimado en el intervalo de 0.5 – 6 nM con un promedio de 4 nM. Su perfil vertical en la columna de agua presenta un comportamiento intermedio entre el tipo nutriente y de remoción (scavenging, en inglés); éste último tiene como principal característica que la máxima concentración del metal se presenta en la fuente y disminuye conforme la distancia a la misma aumenta (Donat y Bruland, 1995). La principal similitud con un perfil tipo nutriente (Figura 1) radica en las concentraciones profundas donde el Cu sufre un proceso regenerativo (remineralización o descomposición de la materia orgánica) que provoca un enriquecimiento del metal disuelto en el fondo de la columna de agua. La parte superior del perfil vertical del cobre presenta un

comportamiento semejante al de elementos del tipo remoción con máximos superficiales como el Al, metal que se caracteriza por tener importantes fuentes atmosféricas (Bruland, 1983).

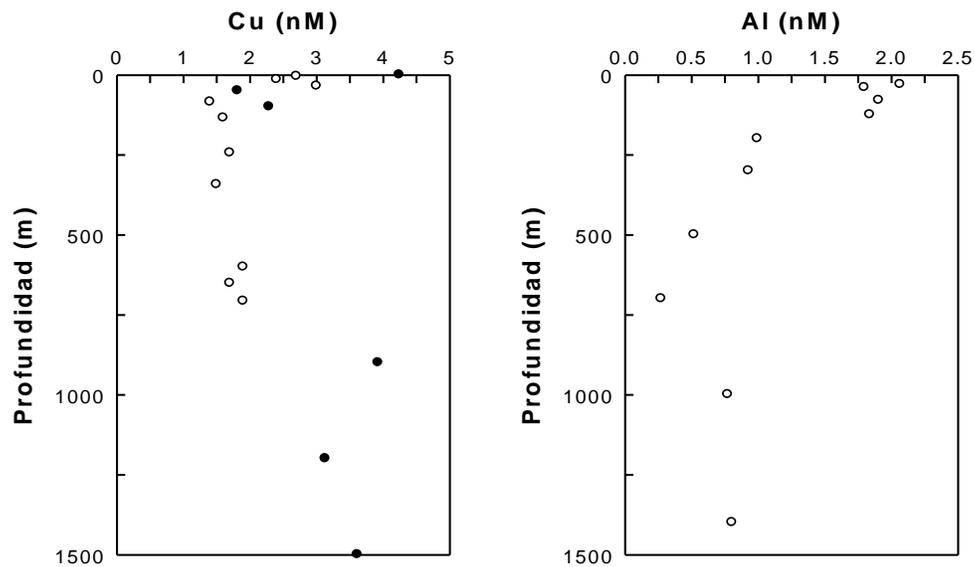


Figura 2. Perfiles verticales de Cu y Al en distintos sitios al noroeste del Océano Pacífico. Cu (izquierda) en Santa Mónica, California (○), y en la costa de Washington, Seattle, EUA (●) (Johnson *et al.*, 1988; Jones y Murray, 1984); Al (derecha) en el Pacífico Norte central (Orians y Bruland, 1985).

La concentración superficial del metal en el mar presenta un gradiente ascendente respecto a la cercanía con la costa debido al contacto con sedimentos de la plataforma continental, la influencia de ríos (Windom *et al.*, 1979) y las cuotas antropogénicas.

Los valores de la concentración de Cu disuelto superficial en la BTS reportados a la fecha son escasos e incluyen intervalos de 1.88 – 3.58 nM (Lares *et al.*, 2008) y 2.14 – 3.60 nM (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1996). Sin embargo, en estos trabajos no se tomaron muestras en el interior de puertos o marinas.

II.4. Pinturas anti-incrustantes

El crecimiento de incrustaciones en el fondo de los barcos genera fricción debido al aumento de la rugosidad. Este fenómeno merma el desarrollo de la velocidad en el mar debido a que la resistencia al movimiento puede aumentar hasta en 10% ocasionando que el consumo de combustible aumente (hasta 30%) ya que se requiere mayor potencia para avanzar (Milne, 1990; Younglood *et al.*, 2003).

Para prevenir la formación de incrustaciones se emplean las denominadas pinturas anti-incrustantes; algunas de éstas incluyen en su fórmula metales pesados -como el Cu- debido a que desempeñan funciones de biocidas. El otro objetivo de estas pinturas es el de evitar las filtraciones de agua a través de la superficie exterior de los barcos para prevenir daños estructurales en la madera, fibra de vidrio o metal que compone la coraza.

Inhibir la generación de incrustaciones no sólo tiene importancia económica; debido a que las pinturas anti-incrustantes no previenen por completo la aparición de incrustaciones sino que sólo ralentizan su crecimiento, el fondo de los barcos se vuelve un importante transporte de especies invasivas a otras bahías y estuarios (Wasson *et al.*, 2001).

Las pinturas a base de Cu y la limpieza bajo el agua de los fondos (sin montar el barco en astillero) son la combinación más común empleada en naves de uso particular en el área de San Diego, California, EUA; esta práctica se extiende a Baja California. Estos tipos de pinturas contienen entre 20 y 76% de óxido de cobre (II) y continuamente liberan el metal a aguas superficiales mediante procesos de lixiviado pasivo y ablación (Johnson y Miller, 2002).

II.5. Área de estudio

El segundo taller sobre regiones marinas prioritarias de México -organizado por la CONABIO y celebrado en marzo de 1998- arrojó, entre muchos otros avances, una primera clasificación de las áreas marinas prioritarias costeras y oceánicas de acuerdo a criterios de biodiversidad. Esta regionalización del litoral mexicano incluye 70 áreas dentro de las cuales la ensenadense destaca como la 5ta. a nivel nacional -en cuanto a extensión territorial se refiere para zonas costeras- con más de 27 mil km² (dos de las cuatro áreas que le superan se encuentran dentro de la misma península de Baja California).

La Bahía de Todos Santos (BTS) forma parte de la Provincia Costera Californiana, misma que está compuesta por 5 áreas a lo largo de la península de Baja California en su región costera poniente (litoral colindante con el Océano Pacífico). En la región norte se encuentra el área prioritaria de biodiversidad costera ensenadense, la cual abarca las zonas urbanas de los municipios de Tijuana, Rosarito y Ensenada (Arriaga-Cabrera *et al.*, 1998).

La BTS se ubica a poco más de 300 km del parque portuario más grande de EUA (Los Ángeles - Long Beach) y representa la segunda terminal de carga del Pacífico mexicano movilizandando hasta 50 mil contenedores; sólo se encuentra debajo de Manzanillo (700 mil contenedores; de la Rosa-Medina, 2004). El movimiento en el puerto ensenadense equivale al 3% del total de contenedores manejados por el sistema portuario mexicano (1.7 millones). Baja California es la décima mayor economía nacional (<<http://www.puertoensenada.com.mx>> [consulta: 15-03-2009]).

Biogeográficamente la región emula condiciones mediterráneas debido a la interacción con aguas templadas de la CC; gracias a esto especies como el Mejillón Mediterráneo (*Mytilus galloprovincialis*) se desarrollan perfectamente. Además, existen condiciones propicias (y en varios casos ya se ha hecho) para la introducción en la región de especies cultivadas en el Mediterráneo europeo, Japón y la costa oeste de EUA como lo son el Ostión del Pacífico (*Crassostrea gigas*), Ostión Kumamoto (*Crassostrea sikamea*), y la Almeja Manila (*Tapes philippinarum*) (SEPESCA-INP, 1994).

II.5.1 Localización geográfica

La Bahía de Todos Santos está ubicada a 110 km al sur de la frontera internacional entre Tijuana y San Diego, California, EUA, en el estado de Baja California del lado del Pacífico mexicano. La BTS alberga la ciudad y puerto de Ensenada dentro del municipio del mismo nombre entre los 31° 40' y 31° 56' de latitud norte y los 116° 36' y 116° 50' de longitud oeste. Presenta una superficie

aproximada de 240 km² con 18 km de largo por 14 km de ancho y se le considera somera porque hasta un 75% del área promedia profundidades menores a los 50 m (González-Villagrán, 1992).

En la parte occidental se encuentra el conjunto de dos islas del mismo nombre (TS) que dividen la bahía en dos bocas, una al noroeste con extensión de 12 km y profundidad promedio menor a 50 m y otra al sureste con una longitud de 6 km y profundidades de hasta 400 m que incluye el Cañón de Todos Santos (García *et al.*, 1994).

El presente trabajo contempló 9 estaciones geográficas de muestreo de las cuales 6 estuvieron localizadas en el interior de la BTS, una en el límite noroeste (estación San Miguel), otra (estación Arbolitos) en la zona exterior inmediata al sureste de la bahía y, finalmente, una en la Isla de Todos Santos (al interior de la BTS) que es una barrera natural que separa la bahía del océano abierto (Figura 3).

Las 9 zonas de muestreo abarcaron una periferia aproximada de 50 kilómetros alrededor de la bahía. El trayecto de muestreo en la zona sur (estación Cultivo) era continuado hacia la Isla de Todos Santos para después salir de la bahía hacia el sur para tener un dato exterior a la zona de muestreo (Arbolitos).

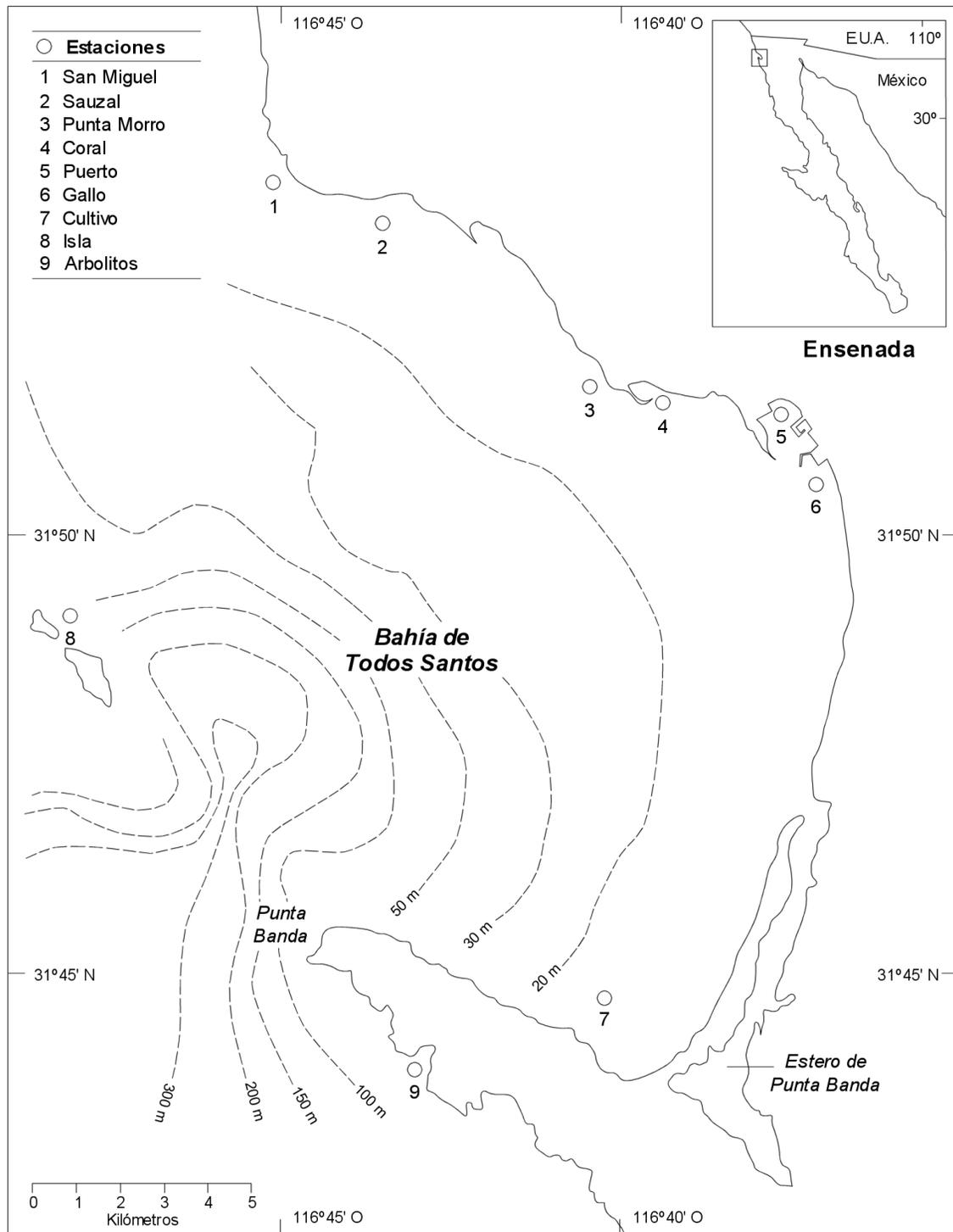


Figura 3. Área de estudio (las líneas discontinuas representan la batimetría general).

II.5.2. Circulación superficial

La BTS presenta patrones de circulación con velocidades promedio de corriente superficial de 15 cm s^{-1} cuando los vientos son más intensos (marzo – agosto), y de 5 cm s^{-1} (septiembre – enero) en presencia de vientos débiles (Álvarez *et al.*, 1988; Durazo-Arvizú y Álvarez-Sánchez, 1988). Los patrones de circulación están principalmente controlados por la dirección del viento aunque también se considera que el oleaje y la CC son importantes. Omitiendo condiciones especiales como las conocidas de Santana (vientos cálidos del este), la BTS es influida la mayor parte del año por vientos del norte y del oeste (Álvarez-Sánchez, 1977).

De manera general, los vientos que imperan en periodos de primavera-verano (principalmente en el verano) provienen del oeste mientras que los vientos del norte dominan el otro semestre del año. En el verano la bahía presenta dos remolinos circulando anticiclónica (norte de la BTS) y ciclónicamente (sur de la BTS) como lo sugiere el trabajo de modelación de Mateos *et al.* (2009) y la literatura ahí mencionada.

De acuerdo con los resultados de simulaciones hechas con el mismo modelo de Mateos para el semestre otoño-invierno (datos sin publicar), el remolino anticiclónico del norte de la bahía no sólo disminuye su fuerza y dimensión para favorecer la circulación costera, sino que además cambia su sentido a ciclónico. Se puede considerar la presencia permanente de un remolino ciclónico frente a la costa este de la BTS (Figura 4).

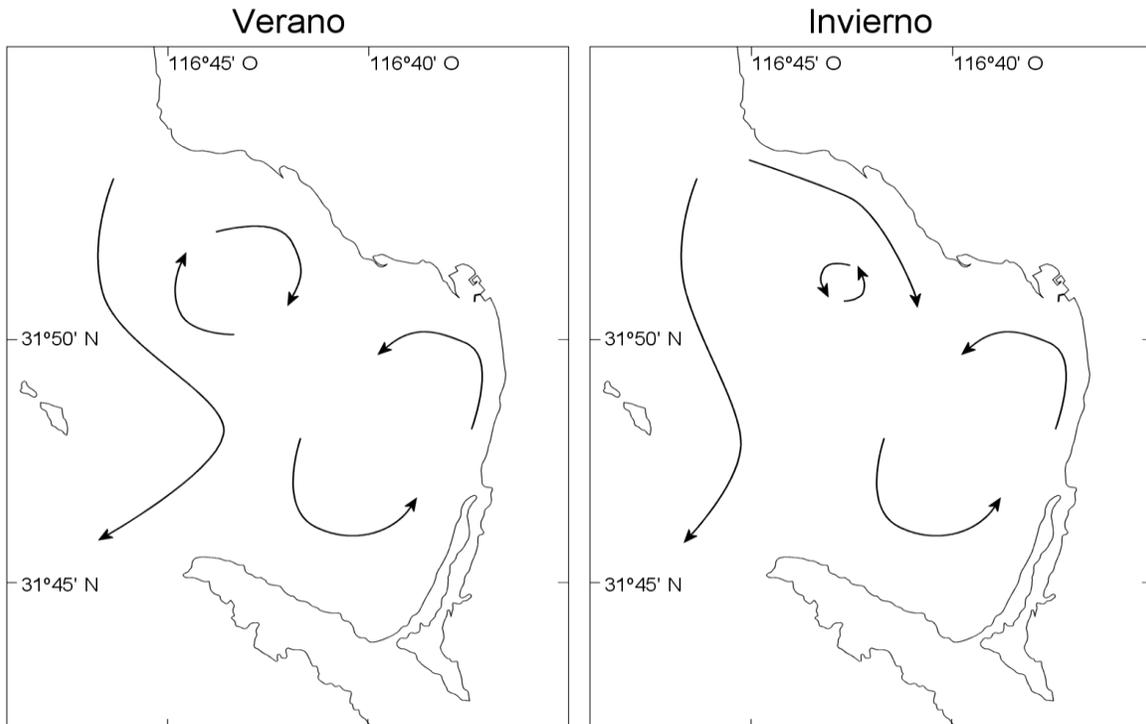


Figura 4. Generalización de la circulación en la BTS durante los regímenes predominantes de vientos del oeste (verano) y norte (invierno) adaptada de Mateos *et al.* (2009).

II.5.3. Tráfico marítimo

Baja California representa un destino popular para marineros aficionados de todo California, EUA, debido al clima, los precios, la infraestructura hotelera y el ecoturismo. Cerca de la mitad de los botes que ingresan al estado pasan parte del tiempo atracados en marinas promediando hasta dos semanas de estancia en una o varias de ellas (Conlon, 2002).

Ensenada es el primer destino marítimo importante al ingresar por el norte de la costa del Pacífico mexicano. Alberga 13 marinas (con 353 deslizaderos), 11 de las cuales están dentro de la rada portuaria. Hasta un 98% de los barcos que ingresan

al municipio provienen de EUA -en su mayoría de California-, 13% de otros países y sólo el 7% corresponde a tráfico doméstico a nivel peninsular. El tráfico se concentra entre julio y octubre y se estima en promedio un movimiento anual de más de 2000 botes en la zona (Proyecto Escalera Náutica, 2001).

II.6. Surgencias

II.6.1. Breve descripción

Las surgencias son un fenómeno de circulación oceánica atribuido al efecto del esfuerzo del viento (paralelo a la línea de costa) sobre aguas superficiales que provoca que masas de agua costera se desplacen hacia el océano (transporte de Ekman). Simultáneamente, aguas sub-superficiales emergen de manera vertical hacia la superficie costera sustituyendo el volumen de agua transportado fuera de costa (Reid, 1967).

Dicho desplazamiento vertical es verificado por el cambio en las propiedades físico-químicas de las capas superficiales en las columnas de agua costeras: disminución de temperatura, alta salinidad y densidad, menor oxígeno y aumento de nutrientes.

Bakun (1973) fue quien acuñó los primeros índices para cuantificar surgencias. La descripción detallada sobre su cálculo no es de interés de este trabajo, sólo se emplean los valores como referencia (para más detalles consultar a Schwing *et al.*, 1996).

II.6.2. Incidencia en el área de estudio

Las surgencias en la región del sur de California/norte de Baja California se asocian con la CC que es de frontera este (por la ubicación de la masa continental con respecto al mar). La fuerza de esta corriente varía de acuerdo a la velocidad y dirección del viento y la batimetría; las diferencias de estos factores a lo largo de línea de costa hacen que los patrones de las surgencias cambien espacial y temporalmente (Lynn y Simpson, 1990).

Desde 1969 el Laboratorio Ambiental de las Pesquerías del Pacífico (PFEL por su siglas en inglés) de Estados Unidos evalúa varias características físicas en distintas estaciones oceanográficas a lo largo de la costa este del Pacífico norte (presión atmosférica y velocidades de viento superficiales, transportes de Ekman y Sverdrup, velocidad vertical en la capa de Ekman, índices de oscilación del norte - NOI por sus siglas en inglés; parámetro climático-, temperaturas superficiales y sub-superficiales, profundidad de la capa de mezcla, etc.).

Con base en algunos de los parámetros medidos se calculan los índices de surgencia (UI por sus siglas en inglés). La BTS se encuentra entre dos de los puntos de medición permanentes (Figura 5); gracias a esto fue posible obtener información aproximada del área de estudio como referencia.

Los UI indican volúmenes de agua desplazados hacia la superficie (valores positivos) y hacia las capas inferiores en columnas de agua (valores negativos). Se expresan en términos de flujo volumétrico ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) por cada 100 m de línea de costa obtenidos en el sitio web de la PFEL <<ftp://orpheus.pfeg.noaa.gov/outgoing/upwell/monthly/upindex.mon>> [Consulta: 25-8-2009] para cada mes durante los años 2001 y 2002 (Figura 6).

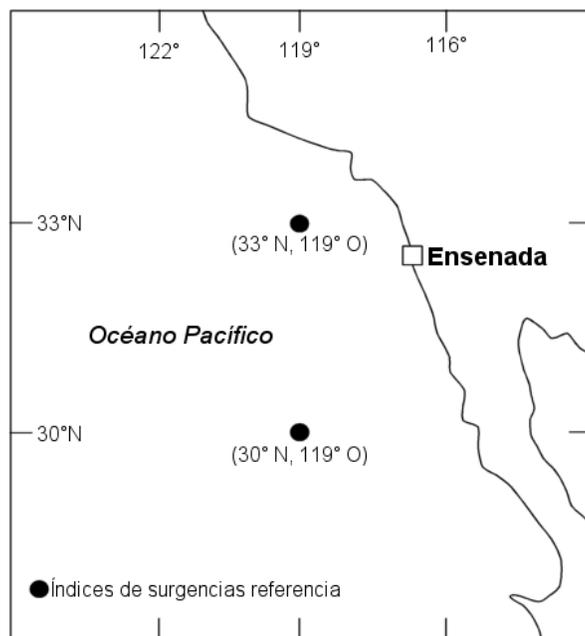


Figura 5. Localización de las estaciones del PFEL cercanas a la BTS de las cuales se obtuvieron los índices de surgencia para el periodo de estudio.

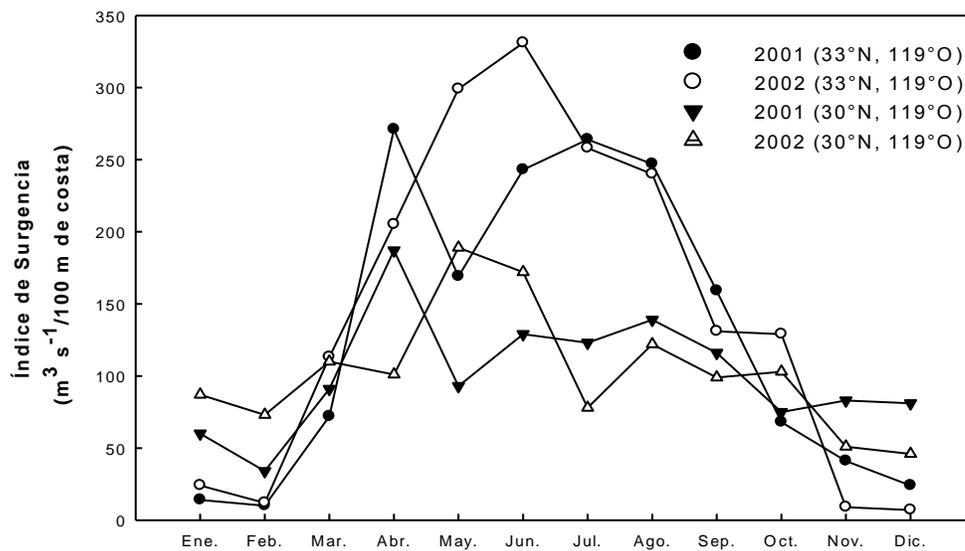


Figura 6. Índices de surgencia mensuales para los dos puntos geográficos más cercanos a la BTS durante los años 2001 y 2002

La BTS se encuentra ligeramente al sureste de la zona de la CC donde se presentan las surgencias más intensas de Norte América (coordenadas 33° N, 119° O; ver Figura 7). Éstas se caracterizan por comenzar a desarrollarse en la primavera y mantenerse hasta gran parte del verano. En contraste, los inviernos representan los periodos de surgencias más débiles en la zona.

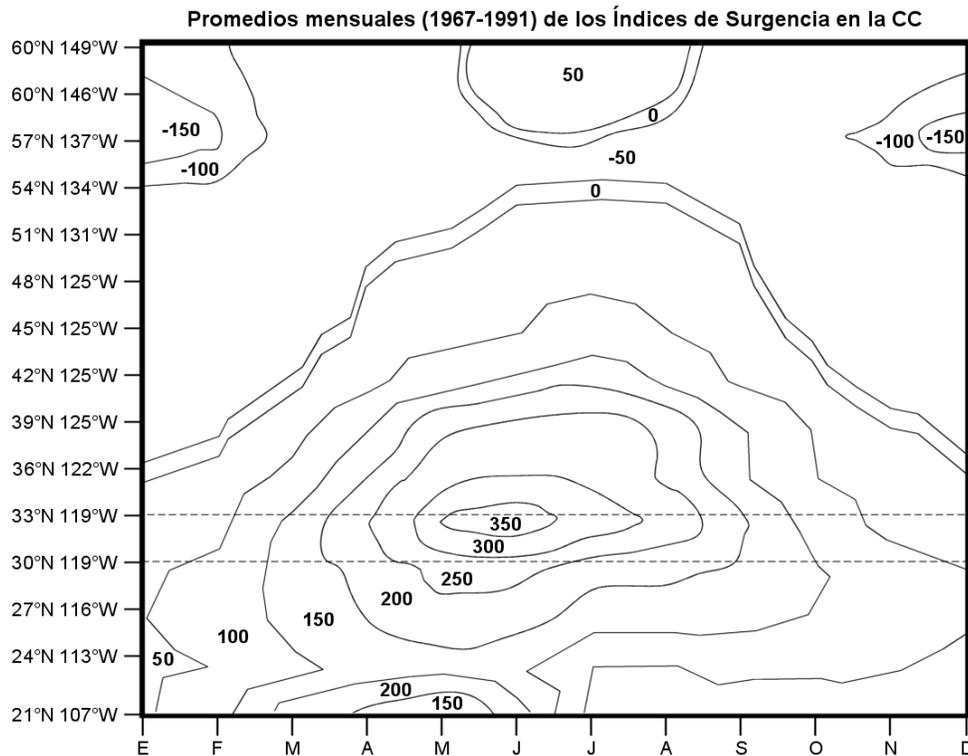


Figura 7. Índices de Surgencia en la CC. La franja entre las líneas punteadas representa la zona cercana a la BTS. Las unidades son $\text{m}^3 \text{s}^{-1}/100 \text{ m de costa}$.

II.7. Resina de intercambio iónico Chelex® 100

Diversos metales en muchas soluciones acuosas (drenaje, aguas tratadas, ríos, lagunas, mares, efluentes industriales, etc.) se encuentran presentes en cantidades que no son detectables para la mayoría de los equipos comerciales y de investigación como lo son los espectrofotómetros de absorción atómica, por

ello, es necesario aumentar la concentración de las soluciones para superar los límites de detección del equipo. Además, el agua de mar contiene una cantidad alta de sales las cuales pueden interferir en las mediciones de los metales; por lo tanto, es necesaria la separación de los metales de las sales.

Las resinas quelantes han sido usadas en columnas de intercambio iónico para la remoción de metales traza, análisis de metales en agua de mar y análisis de aguas en laboratorios ambientalistas y de agricultura, entre muchas otras.

La resina Chelex[®] 100 está compuesta de copolímeros de estireno divinilbenceno (DVB) (Figura 8) acoplados a grupos funcionales iminodiacetato. Estos últimos actúan como quelantes enlazando iones metálicos polivalentes.

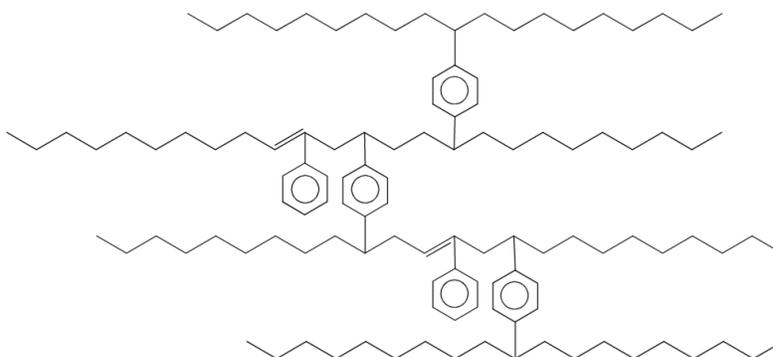


Figura 8. Camas tipo de copolímeros estireno-divinilbenceno.

De acuerdo a la empresa que la fabrica (Bio-Rad Laboratories), la resina Chelex[®] 100 es muy efectiva para la separación de contaminantes metálicos ya que posee una alta selectividad hacia los iones divalentes sin alterar la concentración de los iones no metálicos.

Esta resina tiene la versatilidad de modificar su selectividad según el pH que se trabaje, la fuerza iónica y la presencia de otras especies complejantes, pero la

manera más sencilla de trabajar es modificando el pH. Esta propiedad de la resina se debe a los cambios de balance de carga que sufre con el pH (Figura 9).

Dado que el Cu puede ser recuperado por encima de un 95% desde pH bajos (~3) hasta niveles muy alcalinos, el trabajar en los niveles de alta recuperación del Cd puede ajustarse a intervalos alrededor de un pH cercano al neutro (6.5-8.0) (Su-Cheng *et al.*, 1988).

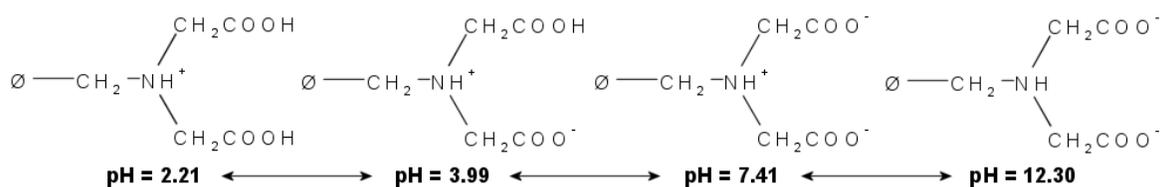


Figura 9. Estructura de Chelex[®] 100 como función del pH.

II.8. Normatividad

La Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996 establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. En la Tabla 3 de dicha norma (metales pesados y cianuros) se establecen como límites los valores promedio mensuales (y diarios) de 0.1 (0.2) $\text{mg L}^{-1} = 890$ (1779) nM y 4 (6) $\text{mg L}^{-1} = 63 \times 10^3$ (94×10^3) nM para Cd y Cu, respectivamente, en lo que a explotación pesquera, navegación y otros usos en aguas costeras se refiere.

El límite para el Cu se antoja demasiado alto cuando mundialmente otros grupos de trabajo han recopilado estudios de toxicidad con valores significativamente menores que tienen efectos letales en varios organismos marinos. Por ejemplo, el valor límite de toxicidad del bis-(1-hidroxi-2(1H)-piridinotianato-O,S) de C, CuPT_2 o

“pirtionato de cobre” (Figura 10), como se le conoce comercialmente y que es componente de varias pinturas anti-incrustantes, afecta el crecimiento planctónico por encima de 0.035 mg L^{-1} (Yamada, 2006). Si en una solución de un litro con esta concentración límite para CuPT_2 (0.035 mg L^{-1}) se separara todo el cobre contenido en la estructura del biocida, se tendría un valor equivalente en cobre disuelto de 0.007 mg L^{-1} (110 nM) que representa tan sólo el 0.175% de lo que marca la norma mexicana como límite en el promedio mensual. Si bien este ejercicio no es para nada extrapolable ni representativo de la realidad, sirve para hacer notar lo laxas que pueden llegar a ser las normas nacionales.

Por mencionar un ejemplo para el Cd, el trabajo de Osman *et al.* (2009) mostró tremendos daños en cierta especie de tilapia trabajando con soluciones de 15 ppm ($137 \times 10^3 \text{ nM}$), concentración muy por encima del límite de la norma mexicana ($\sim 15\%$).

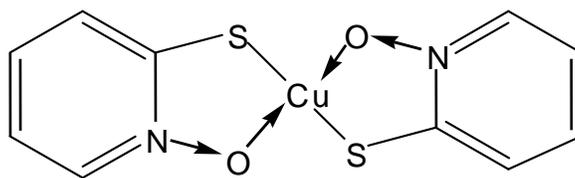


Figura 10. Estructura del CuPT_2 , biocida componente de muchas pinturas anti-incrustantes.

III. Hipótesis

- Las concentraciones de Cu serán más altas en los puntos de muestreo donde se presenta mayor actividad marítima (El Sauzal, Coral Marina, Puerto).
- De existir variabilidad temporal del tipo estacional para cualquiera de los dos metales (principalmente el Cd) se espera que sea congruente con los periodos de surgencias reportados en la literatura: altas concentraciones en el periodo primavera-verano; bajas concentraciones en otoño-invierno.

IV. Objetivos

IV.1. Objetivo general

- Comparar la distribución espacial y temporal de los metales Cu y Cd disueltos en la Bahía de Todos Santos durante el periodo verano 2001 – primavera 2002.

IV.2. Objetivos particulares

- Determinar si existe o no evidencia de contaminación por alguno de los dos metales.
- Determinar si el periodo de surgencias incidió en la variabilidad de los metales estudiados.

V. Metodología

Las muestras analizadas en este trabajo fueron recolectadas con el proyecto “Variabilidad espacial y temporal de Cd, Pb, Ag y Cu en la Bahía de Todos Santos, B. C.” (CONACYT 225030-5-32496-T) entre junio de 2001 y mayo de 2002.

De cada una de las nueve estaciones de muestreo se extrajeron dos muestras simultáneas de agua de mar de un litro cada una mediante un dispositivo mecánico que se sumergía hasta un metro de profundidad. Las botellas en las que se recolectaron las muestras eran introducidas cerradas y se abrían y cerraban mientras estaban sumergidas; una vez fuera del agua se colocaron a la brevedad en doble bolsa de plástico de cierre hermético para su traslado en hieleras y posterior análisis en tierra. En el laboratorio, éstas fueron pasadas a través de filtros de membrana de polycarbonato (previamente lavados) de 0.4 μm de tamaño de poro y acidificadas con HNO_3 concentrado hasta obtener un pH ~ 2 para ser conservadas hasta su análisis.

Para la parte gráfica y estadística la paquetería utilizada fue Excel XP, Statistica 8, Sigmaplot 11 y Sigmastat 3.5. En todos los análisis estadísticos el nivel de significancia usado fue $\alpha = 0.05$.

V.1. Laboratorio

El procesamiento de las muestras (filtrado y acidificado, así como su preconcentración) se realizó en el laboratorio de Biogeoquímica de Elementos Traza y Radioisótopos del CICESE el cual cuenta con un espacio cerrado denominado “cuarto limpio”. Para evitar contaminación este cuarto se encuentra

aislado con paredes cubiertas de acrílico y dispone de un compresor que introduce aire filtrado para producir presión positiva (aire circulando del cuarto hacia afuera) y una campana de flujo laminar vertical Microzone Corporation® modelo V6-PP-99-C36S(FX) que opera con aire filtrado clase 100 (para evitar la deposición de partículas en el aire). Los aportes de contaminantes anidados en la ropa son minimizados por el uso de guantes, cubre-zapatos y una bata antiadherente.

V.2. Limpieza del material

Todo el material utilizado en el análisis de las muestras de agua de mar fue sometido a un protocolo de limpieza como se detalla a continuación:

1. Remojado del material durante 12-24 horas con el detergente/removedor de grasas Citranox® al 2% v/v dentro de estufa a 60 °C envuelto en doble bolsa de plástico.
2. Enjuagado del material por triplicado con agua corriente para la eliminación de cualquier remanente de detergente. Enjuagado final con agua destilada y desionizada (H_2O_{DD}).
3. Remojado del material durante 12-24 horas en HCl al 50% v/v (grado reactivo) dentro de estufa a 60 °C envuelto en doble bolsa de plástico.
4. Enjuagado por triplicado con H_2O_{DD} .
5. Remojado del material durante 12-24 horas en HNO_3 al 0.5% (Instra-analyzed®, J. T. Baker™) v/v dentro de estufa a 60 °C envuelto en doble bolsa de plástico.
6. Enjuagado por triplicado con H_2O_{DD} .

7. Secado en la campana del cuarto limpio bajo flujo laminar.

V.3. Tratamiento de las muestras

Básicamente se tuvieron dos etapas, una de preconcentrado de las muestras y otra de detección o análisis de la concentración de los metales con un espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito (EAA-HG). En la etapa de preconcentración de las muestras la idea era obtener soluciones cuyas concentraciones de metales estuvieran dentro de los límites de detección del EAA-HG además de eliminar sales que puedan interferir durante el procedimiento. Para evitar contaminación de las muestras no sólo basta con un laboratorio adecuado, sino con reactivos de pureza suficiente para el nivel de concentraciones manejado.

V.3.1. Grado de pureza de los reactivos

Todos los reactivos que entraron en contacto con las muestras de agua de mar eran de alta pureza o especialmente preparados para el análisis de elementos traza (grado metal traza).

El acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) empleado como amortiguador (0.15 M, pH = 6.5) en la preconcentración de los metales fue elaborado con ácido acético glacial (CH_3COOH) 17.2 M (OmniTrace Ultra[®], EM Science), una solución amonio/amoníaco ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_3$) 7.8 M (Aristar[®] Plus, VWR) y agua destilada y desionizada con pH ajustado a 7 ($\text{H}_2\text{O}_{\text{DD,pH=7}}$).

Las eluciones obtenidas en el proceso de preconcentrado se efectuaron con soluciones de ácido nítrico (HNO_3) 2N (OmniTrace Ultra[®], EM Science).

V.3.2. Preconcentración con Chelex[®] 100

Las muestras de agua de mar se encontraban conservadas a un pH \approx 2 debido a la adición de ácido nítrico a razón de 2 mL de HNO₃ por litro de solución. El objetivo de acidificar las muestras es evitar la pérdida de metales por adherencia a las paredes de las botellas.

Se dispusieron 125 mL de cada una de las réplicas de agua de mar de cada punto de muestreo en recipientes limpios (ver sección V.2.) y se les ajustó el pH a 6.5-7.5 agregando una solución de NH₄OH/NH₃ 7.8 N siguiendo la metodología desarrollada por Yang (1993) y que brevemente se describe a continuación.

Las columnas empleadas para la filtración de las muestras fueron empacadas con un mililitro de resina Chelex[®] 100 previamente lavada con HNO₃ 2N. Listas las columnas se bombeó CH₃COONH₄ para ajustar el pH de la cama de Chelex[®] 100 a 6.5; se hicieron pasar las muestras de agua de mar a través de las columnas mediante bombeo lento (\sim 0.6 mL min⁻¹). Terminado el filtrado del agua de mar continuó el proceso de recuperación de Cd y Cu retenido en el Chelex[®] 100 de las columnas efectuando la siguiente secuencia:

- 1) Lavado con 6 mL de CH₃COONH₄.
- 2) Lavado con 3 mL de H₂O_{DD, pH=7}.
- 3) Elusión (recuperación del metal) con 7 mL de HNO₃ 2N.

V.3.3. Determinación de la concentración por EAA-HG

La detección del Cd y el Cu se realizó con un espectrofotómetro de absorción atómica PerkinElmer[®] modelo AAnalyst 600 serie 6161 con horno de grafito para

atomización electrotérmica usando las eluciones obtenidas en la etapa previa. La ventaja del horno de grafito en comparación con el uso de flama es que con éste se pueden alcanzar límites de detección de hasta dos órdenes de magnitud menores para estos dos metales.

El método empleado fue el de adición estándar o adición patrón (sección V.3.3.1) y los blancos empleados para la calibración fueron soluciones de HNO₃ 2N, ya que fue el mismo disolvente que en las eluciones. Las curvas de calibración fueron construidas con tres puntos (0.25, 0.50 y 1.0 ppb para Cd; 2.5, 5.0 y 10 ppb para Cu). Para aceptar la curva de calibración se tuvo como criterio una correlación $r \geq 0.995$ en el ajuste lineal.

El límite de detección (LD) corresponde a 3 veces la desviación estándar (DE) de la concentración de los blancos de procedimiento (Vial y Jardy, 1999). Para ambos metales se usaron 6 blancos con los siguientes resultados:

Elemento	n	Promedio (nM)	DE (nM)	LD (nM)
Cd	6	0.022	0.009	0.028
Cu	6	0.25	0.06	0.18

V.3.3.1 Adición estándar

Se empleó la técnica de las adiciones estándar para homogenizar posibles modificaciones a la capacidad de respuesta instrumental hacia los metales por efecto de otros componentes presentes en las eluciones de agua de mar preconcentradas (también conocido como efecto matriz) (Miller y Miller, 2000). En esta técnica se agregan cantidades conocidas de los estándares de Cd y Cu a diferentes muestras de agua de mar para cuantificar –por medio de extrapolación–

las concentraciones de los metales. El equipo está equipado para realizar este tipo de calibración automáticamente.

V.3.3.2 Programas de medición

Los programas utilizados para la detección de ambos metales se muestran en la siguiente tabla:

Paso	Temperatura (°C) (Cu – Cd)	Duración (s) (Cu – Cd)
Secado 1	110 – 110	60 – 60
Secado 2	130 – 130	60 – 60
Pirólisis	1200 – 500	10 – 20
Atomización	2000 – 1750	5 – 3
Limpieza	2450 – 2450	3 – 3

V.4. Material de referencia

Para validar la técnica empleada se analizó material de referencia (CASS-3 y CASS-4) elaborado por el National Research Council of Canada constituido por agua de mar costera superficial. Para el análisis de estos materiales de referencia certificados se siguió el mismo protocolo descrito en la sección V.3.

Tabla 1. Valores certificados (media \pm intervalos de confianza al 95%), medidos (media \pm desv. Estándar) y de recuperación de Cu y Cd para CASS-3 y CASS-4.

Referencia	Cobre (μL^{-1})			Cadmio (μL^{-1})			n
	Certificado	Medido	%*	Certificado	Medido	%*	
CASS-3	0.517 ± 0.062	0.365 ± 0.065	71	0.030 ± 0.005	0.032 ± 0.009	106	3
CASS-4	0.592 ± 0.055	0.520 ± 0.297	88	0.026 ± 0.003	0.031 ± 0.011	120	4

* Porcentaje de recuperación. n: muestras analizadas.

V.5. Procesamiento de datos

A partir de los valores arrojados por el EAA-HG se calculó la concentración total de los metales en las soluciones originales (antes de la preconcentración en elusiones) mediante la siguiente relación:

$$C = C' \frac{V'}{V}$$

Donde V es el volumen de muestra analizado, V' es el volumen de la elusión tras la preconcentración (sección V.3.2.), C es la concentración del metal en la muestra analizada y C' es la concentración obtenida en el EAA-HG.

A los valores de C (metal disuelto total) se les restaron los blancos de procedimiento o metodológicos de la sección V.3.3 para eliminar posibles aportes de metales durante el preconcentrado.

Para cada estación geográfica y para cada estación climática se promediaron las réplicas (ver la sección IX. Anexos para obtener el desglose) para tener un total de 36 valores para Cd y 36 valores para Cu, es decir, concentraciones para 9 estaciones geográficas por 4 estaciones climáticas.

V.6. Análisis estadístico

Debido a que el intervalo de concentraciones de Cu abarca hasta 2 órdenes de magnitud de diferencia se transformaron los valores empleando logaritmos mediante la siguiente relación:

$$C_T = \log(C + 1)$$

Donde C es la concentración del cobre (nM) y C_T es la concentración transformada. A la concentración de cobre (C) se le suma uno para evitar valores negativos ya que algunas concentraciones pueden resultar menores a 1 nM.

Como prerrequisitos para efectuar análisis paramétricos (ANOVA de dos vías) se realizaron pruebas de normalidad de Kolmogorov-Smirnov y homogeneidad de varianzas (prueba de Levene) con un nivel de significancia $P < 0.05$ y un nivel $\alpha = 0.05$. Para saber dónde estuvieron localizadas las diferencias temporales o espaciales (en caso de haberlas) se aplicaron pruebas de comparación múltiple de Tukey.

En todos los casos se utilizó la paquetería informática SigmaPlot 11.0[®].

V.7. Regionalización

Para hacer un comparativo espacial de las distribuciones de Cu y Cd se *regionalizó* la bahía en tres zonas tomando como criterio la circulación superficial, su ubicación en la bahía y el nivel de actividad marítima. Cabe mencionar que un estudio más rigorista hubiera requerido un mayor número de estaciones geográficas así como una apropiada reticulación de la bahía (como en trabajos recientes: Lares *et al.*, 2008; Lares y Marinone, 2009). Sin embargo, los trabajos anteriores no incluyen muestras costeras (del intermareal, dentro de los puertos) las cuales dan una mejor perspectiva del grado de contaminación en lugares clave (puertos, zonas de descargas, etc.); de ahí la importancia del presente trabajo.

En la regionalización de la BTS se distinguen claramente tres zonas (Figura 11): la Región 1 correspondiente a la zona noroeste de la bahía alimentada por la corriente de California, la Región 2 que es una zona de alto tráfico marítimo y la

Región 3 ubicada en la zona sur de la bahía más un punto fuera de ella (estación 9, Arbolitos), el cual fue tomado como referencia. Para efectos de análisis estadísticos este punto fue incluido en la Región 3 ya que no presentó una diferencia significativa con los valores obtenidos para el resto de dicha región ($P = 0.363$ y $P = 0.644$ para cadmio y cobre, respectivamente).

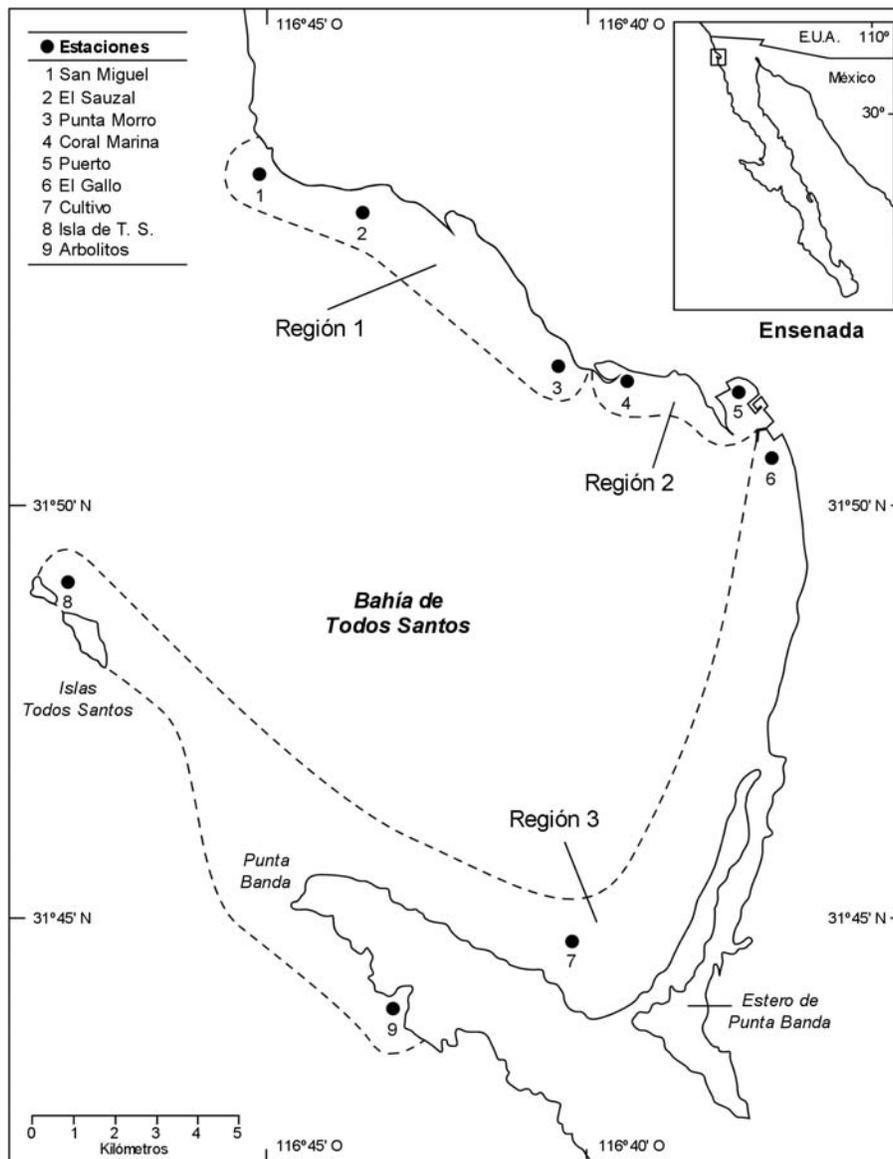


Figura 11. Regionalización de la BTS.

VI. Resultados y discusión

Por inspección de las gráficas de variabilidad temporal y espacial de ambos metales (ver Figuras 12 y 15) se puede adelantar la conclusión de que si bien hay zonas bien marcadas de alta incidencia de Cd y Cu, cada metal obedece diferentes patrones de distribución. Las zonas portuarias afectan enormemente la concentración de Cu opacando los posibles efectos climáticos y del viento; para Cd, la estación climática en turno incide de manera más notable.

De la sección V.7. Se estableció una regionalización sencilla basada en las divisiones físicas entre las estaciones (rompe olas para el caso de los puertos y marinas) y patrones de circulación superficial (Figura 4).

VI.1. Cadmio

Las concentraciones de Cd transformadas (ver sección V.6.) y agrupadas en regiones presentaron una distribución normal ($P = 0.074$) y homogeneidad de varianzas ($P = 0.225$) por lo que se procedió con una prueba paramétrica; se aplicó un ANOVA de dos vías (Tabla 2). Para determinar en dónde se encontraban las diferencias se realizó una prueba *post hoc* de Tukey.

Tabla 2. Evaluación estadística de la variabilidad espacial y temporal de Cd.

Variable dependiente	Efecto	GL	SEM	F	P
Log ₁₀ (Cd + 1)	Espacial	2	0.011	10.506	<0.001
	Temporal	3	0.003	2.883	0.057*
	Ambos	6	0.001	0.555	0.762

* Aunque el valor fue mayor a 0.05 no es tan grande como para descartar diferencias significativas entre estaciones climáticas por lo que se incluye en la prueba de Tukey para la sección VI.1.2. En negritas se indican las diferencias significativas. GL: Grados de libertad; SEM: Error estándar de la media; F: prueba de Fisher; P: Probabilidad.

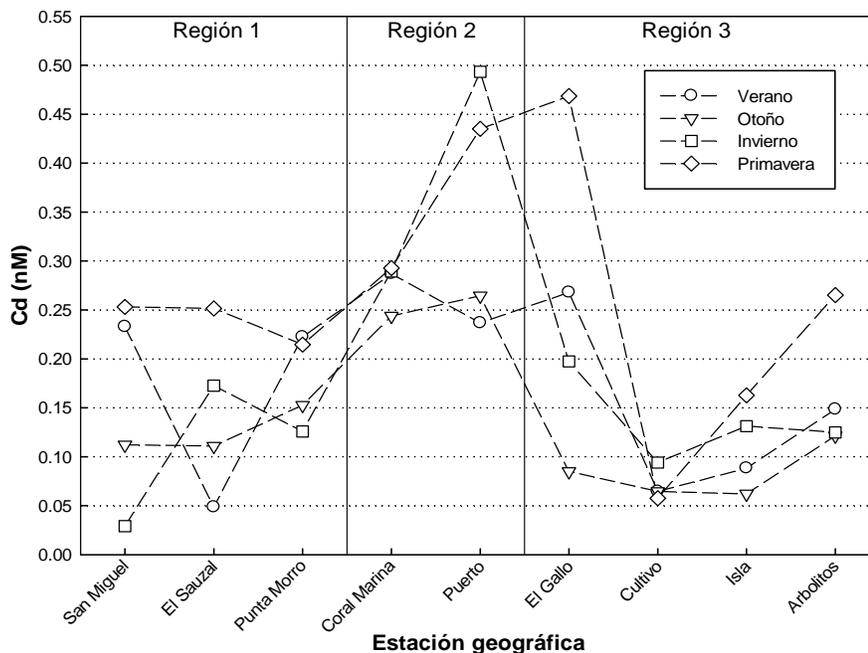


Figura 12. Variabilidad espacial y temporal de Cd en la BTS en el periodo verano 2001 - primavera 2002.

VI.1.1. Variabilidad espacial del Cd

Las concentraciones de cadmio obtenidas en la BTS oscilaron en el intervalo de 0.03-0.49 nM registrándose el mínimo en la estación San Miguel (Región 1) y el máximo en la estación Puerto (Región 2); ambos casos ocurrieron durante el invierno. En término de promedios, el máximo siguió presentándose en la estación Puerto mientras que el mínimo lo tuvo la estación Cultivo en la Región 3 (sureste). Entre ambos promedios hubo un orden de magnitud de diferencia (de hecho el promedio en Cultivo fue el único de las 9 estaciones de un orden de magnitud inferior; Tabla 3).

Tabla 3. Concentraciones de Cd en la BTS (promedios anuales).

Ubicación	Concentración de Cd (nM)			No. de muestras
	Promedio*	Mínimo	Máximo	
Región 1				
San Miguel	0.16 ± 0.05	0.03	0.25	4
El Sauzal	0.15 ± 0.04	0.05	0.25	4
Punta Morro	0.18 ± 0.02	0.13	0.22	4
Toda la región	0.16 ± 0.02	0.03	0.25	12
Región 2				
Coral Marina	0.28 ± 0.01	0.24	0.29	4
Puerto	0.36 ± 0.06	0.24	0.49	4
Toda la región	0.32 ± 0.03	0.24	0.49	8
Región 3				
El Gallo	0.26 ± 0.08	0.08	0.47	4
Cultivo	0.07 ± 0.01	0.06	0.09	4
Islas TS	0.11 ± 0.02	0.06	0.16	4
Arbolitos	0.17 ± 0.03	0.12	0.27	4
Toda la región	0.15 ± 0.03	0.06	0.47	16

* ± Error estándar

Las concentraciones promedio anuales de Cd fueron 0.16 ± 0.02 nM, 0.32 ± 0.03 nM y 0.15 ± 0.03 nM para las regiones 1, 2 y 3, respectivamente (Tabla 3). Resalta que el promedio de la Región 2 (Puerto y Coral Marina) -que corresponde a la zona de mayor actividad marítima- fue más alto que el de las regiones norte (1) y sur (3); se considera que existe un aporte antropogénico importante en la zona.

El orden de las regiones de acuerdo a la concentración promedio del metal quedó entonces como sigue:

$$[\text{Cd}]_{\text{Región 2}} > [\text{Cd}]_{\text{Región 1}} > [\text{Cd}]_{\text{Región 3}}$$

Los resultados del ANOVA de dos vías (Tabla 2) indicaron que existían diferencias significativas entre las concentraciones de Cd de al menos 2 regiones. Se aplicó una prueba *post hoc* de Tukey (Tabla 4) que indicó que las regiones alejadas de la rada portuaria (1 y 3) son similares entre sí, mientras que los niveles

de Cd entre la Región 2 y las regiones adyacentes son significativamente diferentes (hasta en un 100%).

Tabla 4. Prueba de Tukey para la comparación interregional de Cd en la BTS.

Comparación	D.Promedios*	<i>p</i>	<i>Q</i>	<i>P</i>
Región 2 vs. Región 3	0.060	3	6.185	<0.001
Región 2 vs. Región 1	0.055	3	5.415	0.002
Región 1 vs. Región 3	0.005	3	0.541	0.923

* Diferencia entre promedios de las concentraciones transformadas (sección V.6.); *p* y *Q* son parámetros de la prueba; los valores de *P* en negritas son significativos.

Tomando en cuenta la Tabla 3 y dejando de lado la regionalización, los promedios anuales de la concentración de Cd en la zona costera de la BTS quedaron como sigue: Puerto > Coral Marina > El Gallo > Punta Morro > Arbolitos > San Miguel > El Sauzal > Islas TS > Cultivo.

Para la comparación entre estaciones geográficas individuales se realizó una prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis por rangos ya que ni el ANOVA de una ni dos vías cumplieron los requisitos de normalidad y homogeneidad de varianzas. La prueba indicó diferencias significativas ($P = 0.012$) por lo cual se continuó con una prueba de Tukey de comparaciones múltiples para definir entre qué pares de estaciones geográficas se encontraron las diferencias (Tabla 5).

Tabla 5. Prueba de Tukey para la comparación de las concentraciones de Cd entre estaciones geográficas (se muestran sólo los pares significativamente diferentes).

Comparación	Diferencia de rangos	<i>q</i>	<i>P</i>
Puerto vs. Cultivo	99	4.698	<0.05
Coral Marina vs. Cultivo	98	4.651	<0.05

Esta última prueba sólo discriminó las estaciones de la Región 2 (Coral Marina y Puerto) de la estación Cultivo, es decir, distinguió entre los promedios más altos y el más bajo.

La estación El Gallo (0.26 ± 0.08 nM) destaca porque no presentó diferencias significativas con respecto a la estación Cultivo siendo que su promedio es similar al de las estaciones Coral Marina (0.28 ± 0.01 nM) y Puerto (0.36 ± 0.06). Esta similitud en los promedios se considera es causada por un importante aporte de Cd por el arroyo y planta de tratamiento de aguas residuales del mismo nombre.

Al repetirse el ANOVA de dos vías seguida de una prueba de Tukey y omitiendo las estaciones de la Región 2, la estación El Gallo sí presentó diferencias significativas con la estación Cultivo ($P = 0.019$).

El hecho de que el promedio de la estación Puerto sea el máximo y aproximadamente el doble de los promedios de las regiones 1 y 3 (valores considerados promedio de la bahía), apoya la sugerencia de que la zona de la rada portuaria está contaminada (Muñoz-Arriola, 1994). De igual manera se puede incluir en esa categoría la estación Coral Marina ya que el promedio, aunque menor, es aún significativamente mayor que los promedios de las regiones 1 y 2 y la concentración mínima determinada fue la misma (0.24 nM) que para la estación Puerto (ver Tabla 3).

La estación Cultivo representa el caso contrario de la zona portuaria siendo la estación geográfica con el promedio de Cd más bajo; cabe señalar que en esta estación también se obtuvo la concentración más baja de Cu. Existen varios factores que pueden causar este fenómeno: bajo tráfico marino, distanciamiento con las zonas de descargas residuales municipales, alta productividad biológica,

etc., pero si se considera que un gran aporte de Cd en la región se debe a surgencias (Muñoz-Barbosa *et al.*, 2000; Lares *et al.*, 2002; Segovia-Zavala *et al.*, 2003) entonces los efectos físicos en esta zona de la bahía durante el periodo de estudio podrían considerarse bajos.

Una explicación alternativa al bajo nivel de Cd en Cultivo es que, dado que las muestras se tomaron dentro del área densamente poblada del cultivo de mejillones, los organismos estén disminuyendo las concentraciones de las aguas circundantes dado que por ser filtro-alimentadores tienen una alta capacidad de acumulación de contaminantes. Por ejemplo, el factor de concentración de cadmio en *Mytilus galloprovincialis* es de 9100 (Martincic *et al.*, 1984).

Un apoyo a la hipótesis anterior lo tenemos en resultados del análisis de mejillones (datos aún no publicados) que fueron muestreados simultáneamente al agua de mar analizada en este trabajo. Estos resultados muestran que las concentraciones de Cd en el tracto digestivo de los mejillones de la estación Cultivo en primavera fueron las más altas (hasta $40 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) -aunque son similares a las de la estación Arbolitos ($33 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco), zona considerada como altamente influenciada por surgencias-, aún comparadas con las demás estaciones, inclusive con las consideradas contaminadas como El Gallo, Puerto y Coral Marina (7 , 3 y $5 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, respectivamente).

Las concentraciones de Cd reportadas en este trabajo para la estación Cultivo (0.07 ± 0.01 nM) son hasta de un orden de magnitud menores a las observadas en los años 2005 y 2006 (verano y primavera, respectivamente) que fueron distintos entre sí debido a la presencia de un florecimiento de dinoflagelados en el 2005

que se extendió por toda la BTS y permaneció por siete meses (abril-septiembre). En este año la concentración de Cd para una zona cercana a la estación Cultivo fue de 0.5 nM y para el 2006 en ausencia de este tipo de florecimientos la concentración, fue inclusive más alta (0.8 nM; Lares y Marinone, 2009).

VI.1.2. Variabilidad temporal del Cd

Como se señaló en las notas de la Tabla 2 (resultados del ANOVA de dos vías), la probabilidad de que existieran diferencias significativas ($P < 0.05$) entre las estaciones climáticas estuvo apenas por encima del límite con una $P = 0.057$. El valor es muy cercano para descartar diferencias. La forma que presentaron las curvas de la variabilidad temporal de las tres regiones de la BTS (Figura 13) es congruente con los periodos de surgencia (primavera-verano) excepto para la Región 2, la cual ya se había distinguido del resto en el análisis de la sección anterior.

Tabla 6. Concentraciones de Cd en todas las estaciones de la BTS.

Punto de muestreo	Concentración de Cd (nM)				\bar{x}
	Verano	Otoño	Invierno	Primavera	
Región 1					
San Miguel	0.23	0.11	0.03	0.25	0.16
El Sauzal	0.05	0.11	0.17	0.25	0.15
Punta Morro	0.22	0.15	0.13	0.21	0.18
Región 2					
Coral Marina	0.29	0.24	0.29	0.29	0.28
Puerto	0.24	0.26	0.49	0.44	0.36
Región 3					
El Gallo	0.27	0.08	0.20	0.47	0.25
Cultivo	0.06	0.06	0.09	0.06	0.07
Islas TS	0.09	0.06	0.13	0.16	0.11
Arbolitos	0.15	0.12	0.12	0.27	0.16

\bar{x} : Promedio.

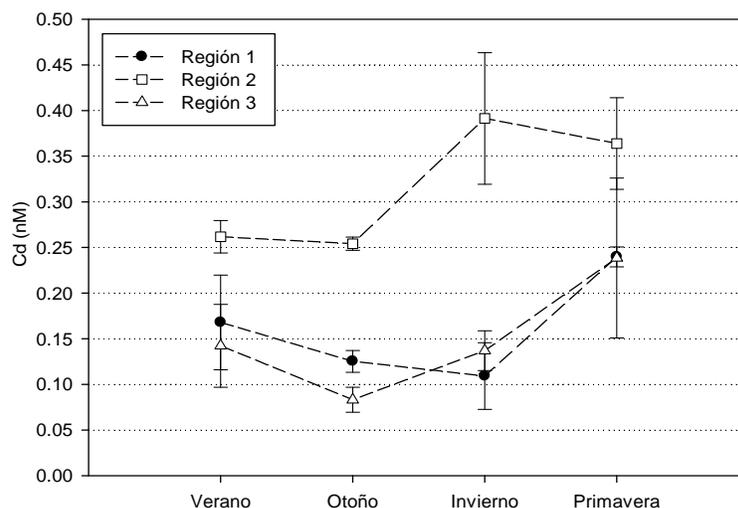


Figura 13. Variabilidad temporal de Cd en las regiones de la BTS. Las barras de error representan ± 1 error estándar.

La ANOVA de dos vías que se elaboró omitiendo las estaciones de la Región 2 que se menciona en la sección VI.1.1 sí indicó diferencias significativas entre al menos un par de estaciones climáticas ($P = 0.009$). Lo anterior aclara por qué la prueba original presentaba una probabilidad cercana al límite de significancia ($P = 0.057$). Se siguió el análisis con una prueba de Tukey (Tabla 7).

Tabla 7. Prueba de Tukey para la comparación estacional de Cd en la BTS sin la Región 2.

Comparación	Dif. Promedios (nM)	p	Q	P^*
Primavera vs. Otoño	0.050	4	5.262	0.008
Primavera vs. Invierno	0.041	4	4.304	0.032
Primavera vs. Verano	0.030	4	3.232	0.139
Verano vs. Otoño	0.019	4	2.030	0.495
Verano vs. Invierno	0.010	4	1.072	0.872
Invierno vs. Otoño	0.009	4	0.958	0.904

Se presentan en negritas las diferencias significativas.

Se observa que la primavera difirió de los periodos de baja surgencia (otoño-invierno) en las estaciones de poco impacto antropogénico de la bahía (Figuras 13 y 14). El verano no presentó estas diferencias a pesar de considerarse dentro del periodo de altas surgencias. Lo anterior se considera se debió a que las muestras de primavera se hicieron en mayo de 2002 mientras que las de verano ocurrieron en los últimos días de junio de 2001, mes marcado como el final del periodo de surgencias intensas (Gómez-Valdez, 1983).

La concentración de Cd en la Región 2 elevó los promedios de las cuatro estaciones climáticas (Tabla 8; Figura 13) y de acuerdo a los análisis hechos con todas las estaciones y sin las de la Región 2, ésta enmascara lo suficiente la variabilidad temporal en la BTS en términos de diferencias significativas entre estaciones climáticas.

Tabla 8. Efecto de la Región 2 en la variabilidad de Cd.

Datos	n	Promedios de Cd (nM)*			
		Verano	Otoño	Invierno	Primavera
Sin la Región 2	28	0.15 ± 0.03	0.10 ± 0.01	0.13 ± 0.02	0.24 ± 0.05
Todos	36	0.18 ± 0.03	0.14 ± 0.02	0.18 ± 0.05	0.27 ± 0.04

* Promedio ± 1 error estándar; n = número de muestras.

El aumento en el concentración de Cd en el Puerto (casi en un 46%) de otoño (0.26 nM) a invierno (0.49 nM) se considera fue causado por los trabajos de dragado en la desembocadura del canal dentro del recinto portuario (Licitación Pública Nacional No. 09169001-014-05; Diario Oficial de la Federación, 2005) como parte del desarrollo de la Terminal Internacional de Ensenada.

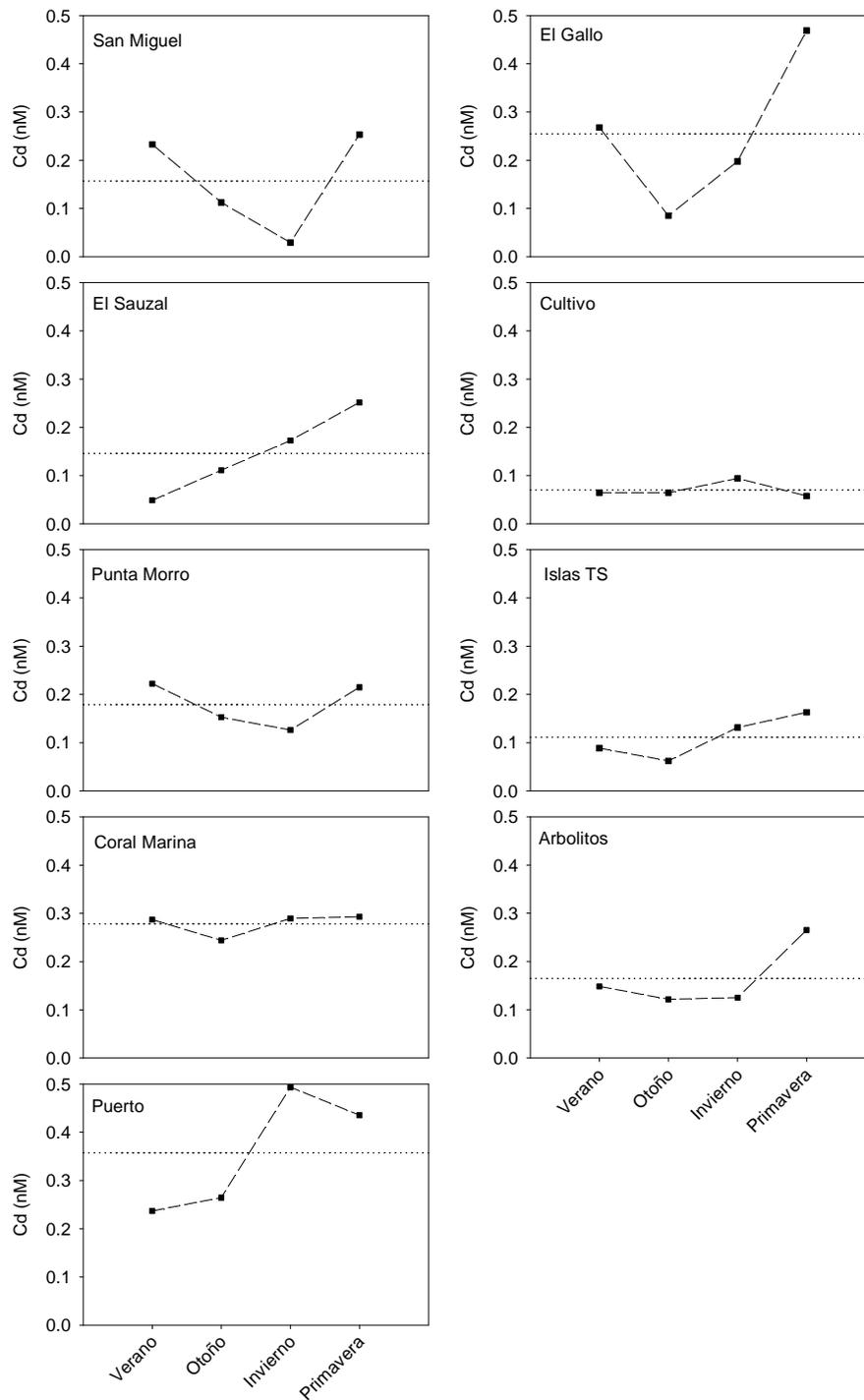


Figura 14. Variabilidad temporal del Cd (nM) en todas las estaciones de la BTS. Las líneas punteadas horizontales representan los promedios. Ver Anexo 5 para ubicar las gráficas en el área de estudio.

Como ya se había notado en el análisis espacial, la estación Cultivo presentó el promedio más bajo en la concentración de Cd en la bahía (Tabla 6). Esto apoya la hipótesis anteriormente planteada de que los mejillones están disminuyendo las concentraciones de metales del agua circundante. Las estaciones San miguel, El Sauzal e Islas TS también presentaron algunos de los mínimos de la BTS, sin embargo, en éstas la concentración del Cd sí se vio afectada por el periodo de surgencias registrando sus máximas concentraciones en primavera (Tabla 6).

La estación El Gallo presentó el tercer promedio más alto de la BTS ya que, al igual que las estaciones Puerto y Coral Marina que le superaron, también tiene una cuota antropogénica importante. La diferencia entre El Gallo y las estaciones de la Región 2 es que presentó una estacionalidad congruente con los periodos de surgencias (máximos en primavera y verano; Figura 14). Se puede considerar que la variabilidad del Cd disuelto en esta estación está influenciado en parte por el aporte antropogénico (arroyo, planta de tratamiento, actividad de la zona, etc.) y en parte por el efecto climático debido al aporte de este metal por surgencias.

VI.2. Cobre

Se procedió de igual manera que con el cadmio como ya se había establecido anteriormente (*i.e.*, se realizó una transformación similar de los datos). Una vez transformados los datos presentaron normalidad ($P = 0.100$) y homogeneidad de varianzas ($P = 0.590$) por lo que se procedió a realizar la prueba paramétrica ANOVA de dos vías (Tabla 9).

Tabla 9. Evaluación estadística de la variabilidad espacial y temporal de Cu.

Variable dependiente	Efecto	GL	SEM	F	P
Log ₁₀ (Cu + 1)	Espacial	2	6.096	111.9	<0.001
	Temporal	3	0.006	0.115	0.950
	Ambos	6	0.037	0.681	0.666

En negritas se indican las diferencias significativas. GL: Grados de libertad; SEM: Error estándar de la media; F: prueba de Fisher; P: Probabilidad.

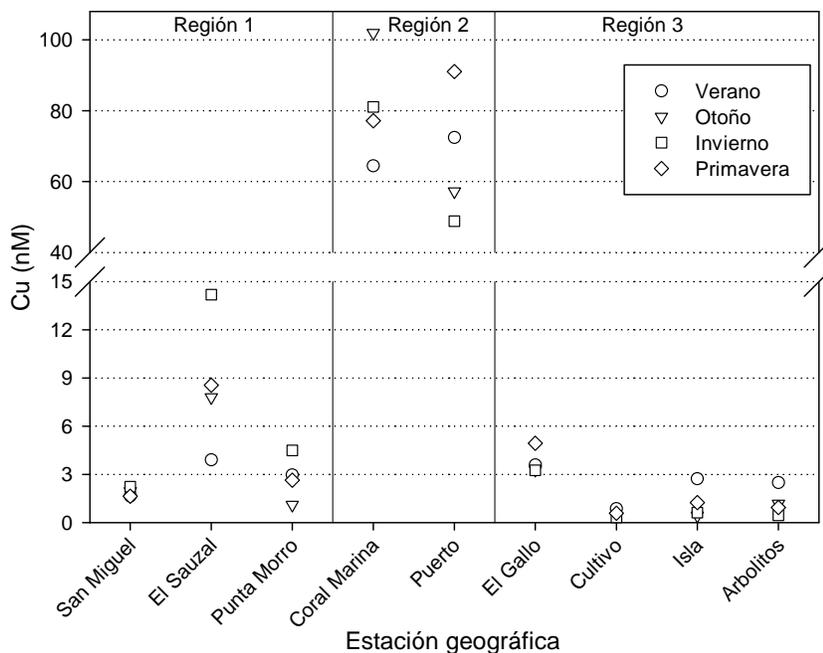


Figura 15. Variabilidad espacial y temporal de Cu en la BTS durante el periodo verano 2001 – primavera 2002 (detalles de los valores en tablas 11 y 14). A diferencia de la gráfica de cadmio (Figura 12) se omiten las líneas de las estaciones climáticas.

VI.2.1 Variabilidad espacial del Cu

El ANOVA de dos vías aplicado indicó diferencias espaciales significativas para al menos un par de regiones (Tabla 9) por lo que fue necesario efectuar una prueba de Tukey para determinar entre qué regiones se encontraban estas diferencias (Tabla 10).

Tabla 10. Comparación de Cu interregional en la BTS con la prueba de Tukey.

Comparación	D.Promedios*	p	Q	P
Región 2 vs. Región 3	1.488	3	20.82	<0.001
Región 2 vs. Región 1	1.212	3	16.09	<0.001
Región 1 vs. Región 3	0.275	3	4.370	0.013

* Diferencia entre promedios de las concentraciones; los valores de P en negritas son significativos.

A diferencia del cadmio, para el que la única región que difirió de las demás fue la de alta actividad portuaria (Región 2), el cobre presentó 3 niveles de concentración estadísticamente diferentes entre sí según la prueba de Tukey (Tabla 10). Los mínimos y máximos de las tres regiones difirieron entre sí en un orden de magnitud (Tabla 11).

Tabla 11. Concentraciones de Cu en la BTS (promedios anuales).

Localidad	Concentración de Cu (nM)			No. De muestras
	Promedio*	Mínimo	Máximo	
Región 1				
San Miguel	1.87 ± 0.14	1.64	2.23	4
El Sauzal	8.61 ± 2.12	3.91	14.19	4
Punta Morro	2.80 ± 0.69	1.11	4.94	4
Toda la región	4.43 ± 1.12	1.11	14.19	12
Región 2				
Coral Marina	81.14 ± 7.78	64.44	101.92	4
Puerto	67.37 ± 9.29	48.79	91.06	4
Toda la región	74.26 ± 6.18	48.79	101.92	8
Región 3				
El Gallo	3.77 ± 0.40	3.25	4.94	4
Cultivo	0.54 ± 0.12	0.32	0.86	4
Islas TS	1.26 ± 0.52	0.44	2.72	4
Arbolitos	1.26 ± 0.44	0.45	2.48	4
Toda la región	1.71 ± 0.36	0.32	4.94	16

* ± Error estándar

El valor más alto de Cu encontrado coincidió con el de Cd presentándose en la Región 2 (74.26 ± 6.18 nM). Este es un fuerte indicativo de que la actividad marítima en la zona está causando que se dispare la presencia de ambos metales en estas aguas semi-cerradas.

Mientras que para el Cd las regiones 1 y 3 presentaron promedios casi idénticos, para el Cu sí existen diferencias en los promedios de éstas. La estación El Sauzal eleva notablemente el promedio en la Región 1 (4.43 ± 1.12 nM) ya que registró el máximo de la zona (14.19 nM). En contraste, el promedio de la Región 3 (1.71 ± 0.36 nM) fue menor porque incluyó la estación Cultivo que presentó el mínimo de toda la zona costera de la bahía (0.32 nM). Es de destacar que este valor mínimo no correspondió a la estación ubicada fuera de la BTS (Arbolitos; Anexo 6).

Aunque la concentración de Cu en la zona noroeste de la BTS (Región 1) no es tan alta como en la zona portuaria (Región 2), destaca que su valor es más alto que en la zona sur (Región 3). Esta diferencia se atribuye a la influencia de la estación El Sauzal, puerto que si bien ha caído en desuso la última década debido, principalmente, al cierre de empresas procesadoras de productos pesqueros, sigue dando servicio a pequeñas y medianas embarcaciones pesqueras locales y a alguna que otra empresa procesadora de alimentos (empacadoras). Aunque el tráfico y el tipo de embarcaciones que se mueven en el puerto El Sauzal no son para nada comparables con Coral Marina y Puerto, se considera que existe una cuota importante de Cu aportada por las pinturas anti-incrustantes empleadas por las embarcaciones locales.

Como se mencionó, la Región 3 presentó el promedio más bajo de Cu en la bahía (1.71 ± 0.36 nM), sin embargo, es ligeramente más alto que los valores reportados para aguas oceánicas superficiales del Pacífico norte marcados en el intervalo de 0.5-1.3 nM (Donat *et al.* 1995); esta diferencia está asociada a la actividad portuaria de Ensenada, ya que en el puerto de altura más cercano (San Diego, California, EUA) ocurre lo mismo. Se reporta que dentro de la bahía de San Diego se presenta un gradiente en la concentración de Cu disuelto en las aguas superficiales que aumenta desde la boca (contacto más cercano con “aguas oceánicas”) hasta el interior de la bahía, adjudicándose este efecto a la actividad marítima (Blake *et al.* 2004).

El área conurbada de Los Ángeles (Santa Mónica) registra una concentración de Cu en agua superficial (5 m de profundidad) de 2.7 nM (Johnson *et al.* 1988). Este valor es similar al promedio entre las regiones 1 y 3 de la BTS lo cual era de esperarse pues en ambos puertos dichas regiones disminuyen su tráfico marítimo comparado con la zona de rada portuaria y marinas privadas, además de ser zonas menos restringidas a la circulación marina.

De manera adicional se repitió la prueba ANOVA de dos vías (se cumplieron la normalidad y homogeneidad de varianzas con $P = 0.095$ y $P = 1.000$, respectivamente) la cual arrojó diferencias significativas por lo que se procedió a realizar una prueba de Tukey con todas las estaciones climáticas y geográficas de la bahía sin tomar en cuenta las regiones (Tabla 12). La intención de estas pruebas fue la de analizar si existieron diferencias significativas entre las

concentraciones de Cu de las distintas estaciones geográficas y climáticas, diferentes a los encontrados entre las tres regiones de la BTS.

Tabla 12. Prueba de Tukey entre pares de estaciones geográficas para Cu*.

	CU	IS	AR	SM	PM	EG	ES	PU	CM
CU	-	0.877	0.834	0.165	0.019	0.001	<0.001	<0.001	<0.001
IS		-	1.000	0.894	0.326	0.030	<0.001	<0.001	<0.001
AR			-	0.927	0.377	0.038	<0.001	<0.001	<0.001
SM				-	0.980	0.410	0.001	<0.001	<0.001
PM					-	0.944	0.011	<0.001	<0.001
EG						-	0.156	<0.001	<0.001
ES							-	<0.001	<0.001
PU								-	0.992
CM									-

* Valores de las probabilidades; en negritas los valores significativos.

PU: Puerto; CM: Coral Marina; GA: El Gallo; PM: Punta Morro; ES: El Sauzal; SM: San Miguel; AR: Arbolitos; IS: Islas TS; CU: Cultivo.

La prueba anterior distingue a Coral Marina y Puerto del resto ya que fueron las estaciones con las concentraciones más elevadas con 81.14 ± 7.78 nM y 67.37 ± 9.29 nM, respectivamente.

Después de las dos estaciones anteriores con la actividad marítima más importante, El Sauzal también difiere del resto de las estaciones excepto con El Gallo, estación que puede contar con aportes de Cu debido a las descargas municipales y a su cercanía con la zona portuaria.

El siguiente nivel de concentración de Cu se presenta entre El Gallo, San Miguel y Punta Morro. El Gallo puede considerarse entonces con un nivel de concentración superficial de Cu intermedio entre el de un puerto de bajo tráfico marítimo (como El Sauzal) y el de zonas costeras de poco o nulo tráfico marítimo.

Punta Morro sólo presenta diferencias significativas con la estación Cultivo y, junto a San Miguel, Islas TS y Arbolitos, representaría el cuarto nivel de concentración de Cu.

El último nivel en esta jerarquía de niveles de Cu disuelto superficial costero corresponde al más bajo y quedó conformado por las estaciones San Miguel, Arbolitos, Islas TS y Cultivo. Estas cuatro estaciones están ubicadas en zonas recreativas (campamentos, surf, playas públicas y privadas), de cultivo de mejillones y, geográficamente, alejadas de la zona portuaria donde la influencia antropogénica es alta (Arbolitos inclusive está afuera de la bahía).

Así pues, se establecen 5 niveles de concentración de cobre (algunos comparten estaciones) encontrados en la BTS en el periodo primavera 2001 – verano 2002 (Tabla 13).

Tabla 13. Niveles de concentración de Cu superficial en la costa de la BTS.

←	1	2	3	4	5	↑
	Coral Marina Puerto	El Sauzal El Gallo	El Gallo Punta Morro	Punta Morro Islas TS Arbolitos	San Miguel Arbolitos Islas TS Cultivo	

Las puntas de las flechas indican las concentraciones más altas.

VI.2.2. Variabilidad temporal del Cu

Como lo indicó el ANOVA de dos vías (Tabla 9) el Cu no presentó estacionalidad ya que no existen diferencias significativas entre las cuatro estaciones climáticas del periodo de estudio ($P = 0.950$).

Una explicación puede ser la relación varianza/promedio que en varios casos superó la unidad, opacando así los efectos estacionales en la concentración de Cu en las distintos puntos de muestreo y, de manera global, en la BTS (Tabla 14).

Las concentraciones de las estaciones de la Región 2 (Coral Marina y Puerto) disparan los promedios y las varianzas al ser de un orden de magnitud más altas que el resto de las estaciones geográficas (excepto para la concentración invernal que presentó El Sauzal). Aun sin tomar en cuenta este par de estaciones la relación Var/\bar{x} excedió la unidad para tres periodos climáticos (Tabla 14).

Tabla 14. Concentraciones temporales, promedios, varianzas y relaciones varianza/promedio de las estaciones de la BTS.

Punto de muestreo	Concentración de Cu (nM)				\bar{x}	Var	Var/ \bar{x}
	Verano	Otoño	Invierno	Primavera			
San Miguel	1.65	1.96	2.23	1.64	1.87	0	0.0
El Sauzal	3.90	7.80	14.19	8.55	8.61	18	2.1
Punta Morro	2.96	1.11	4.49	2.64	2.80	2	0.7
Coral Marina	64.43	101.92	81.05	77.15	81.14	242	3.0
Puerto	72.43	57.21	48.78	91.06	67.37	345	5.1
El Gallo	3.58	3.29	3.25	4.94	3.77	1	0.2
Cultivo	0.86	0.41	0.32	0.57	0.54	0	0.1
Islas TS	2.72	0.44	0.63	1.24	1.26	1	0.9
Arbolitos	2.48	1.17	0.45	0.94	1.26	1	0.6
\bar{x}	17.23 (2.59)	19.48 (2.31)	17.27 (3.65)	20.97 (2.93)			
Var	848 (1)	1291 (7)	813 (24)	1300 (8)			
Var/ \bar{x}	49 (0.4)	66 (3.0)	47 (6.6)	62 (2.8)			

\bar{x} : Promedio (nM); Var: Varianza (nM²). En negritas se resaltan los valores que exceden la unidad para la relación varianza-promedio. Los valores entre paréntesis fueron calculados sin tomar en cuenta las estaciones Coral Marina y Puerto.

A pesar de que se podría considerar que la variabilidad temporal de Cu en la BTS fue opacada por efectos antropogénicos, al correr el mismo análisis (ANOVA de dos vías seguido de una prueba de Tukey) omitiendo los puntos contaminados (Coral Marina y Puerto) siguieron sin presentarse diferencias entre estaciones climáticas ($P = 0.569$). Sin embargo, tres de los cuatro puntos menos influenciados por aportes antropogénicos (Cultivo, Islas TS y Arbolitos) presentaron los valores en las concentraciones de Cu más altos en las estaciones primavera y verano (aunque un ANOVA de una vía seguido de una prueba de Tukey con estas tres estaciones sólo distingue primavera de invierno; $P = 0.041$); esta condición favorece que la curva de variabilidad temporal del Cu en la Región 3 sea congruente con los periodos de surgencias (Figura 16).

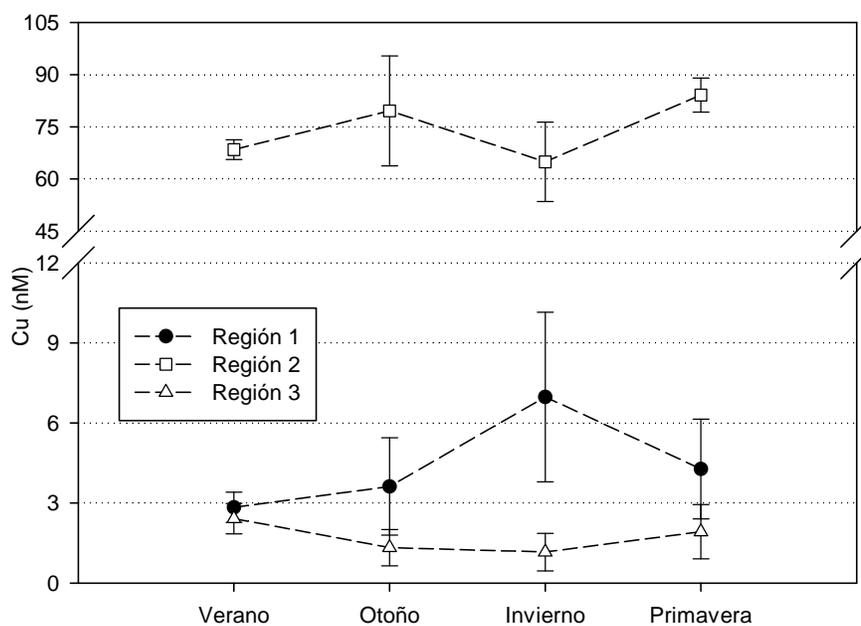


Figura 16. Variabilidad Temporal de Cu en las regiones de la BTS en el periodo verano 2001-primavera 2002. Las barras representan \pm un error estándar.

VII. Conclusiones

Existe una clara relación entre la actividad portuaria y la concentración de cobre en la zona costera de la Bahía de Todos Santos. Las embarcaciones que atracan en las estaciones como El Sauzal, Coral Marina y Puerto están aportando altas cuotas del metal a través de las pinturas anti-incrustantes que usan en los fondos.

A diferencia del Cd, en la BTS el Cu está controlado por influencia antropogénica que opaca otras posibles fuentes de aporte. Esto implica que la variabilidad estacional no esté bien definida mientras que la variabilidad espacial o la distribución geográfica sí. Es decir, la concentración de Cu depende del sitio donde se mida más que de la temporada del año en que se evalúe.

A pesar de que el puerto de El Sauzal de Rodríguez también aloja embarcaciones, el nivel de Cu medido no es tan alto como en el Puerto de Ensenada y la Marina del Hotel Coral; estaciones que formaron parte de la Región 2. Esto se debe al nivel de flujo de embarcaciones, ya que de los tres principales atracaderos de la BTS, El Sauzal representa el de menor importancia (turística y comercial).

El Cd también tuvo una cuota importante en la zona de la rada portuaria, sin embargo el resto de las estaciones de muestreo presentaron –en general- una variabilidad temporal relacionada con los periodos de surgencias: altas concentraciones en primavera-verano, bajas concentraciones en otoño-invierno.

La estación Cultivo no presentó esta correlación temporal del Cd y mantuvo su promedio bastante regular, mismo que fue el más bajo de la BTS. La batimetría, la circulación y la temporada climática afectan la disponibilidad del metal pero contrasta con otros trabajos en la misma zona. Se considera que el Cd está siendo

filtrado y acumulado por los organismos cultivados en la zona que abarcan un área importante en el sureste de la BTS.

La norma para Cd vigente no se rebasa en ninguna estación de muestreo. Para Cu en la estación Coral Marina durante el otoño del 2001 se rebasaron los límites diarios hasta en un 11% y su promedio anual está por encima de los límites mensuales pero debajo de los límites diarios aceptables (ver anexo para más detalles).

VIII. Recomendaciones

Los aportes municipales de Cd y Cu que se hacen a la BTS deben seguir monitoreándose y regulándose para mejorar la calidad del agua de mar. A menudo las recomendaciones que las instituciones educativas y de investigación hacen a los gobiernos locales tardan en ser revisadas e implementadas, es por ello que existen alternativas en la literatura aplicables de manera práctica a la acuicultura. Productores locales pueden mantener estándares de calidad altos con métodos más económicos como el que menciona el estudio de Osman *et al.* (2009). Dicho trabajo sugiere como opción el uso de ácido húmico para reducir los efectos de Cd en tilapias cultivadas (*Oreochromis niloticus*).

En EUA ya han habido propuestas para disminuir el nivel permitido de Cu disuelto en aguas costeras (por ejemplo de 3.1 a 1.9 $\mu\text{g L}^{-1}$, hasta mil veces menos que el nivel que establece la norma mexicana) ya que este metal es el que más seguido se encuentra en concentraciones tóxicas en aguas costeras. Esta tendencia restrictiva puede seguir su cauce y afectar California. En ese sentido México debe de hacer lo propio y comenzar a implementar mecanismos para promover el uso de pinturas anti-incrustantes que no sean a base de metales pesados como el Cu; con esto se gestaría una mejora en la calidad de nuestras aguas costeras y de paso nos colocaríamos a la par en los nuevos estándares mundiales.

En el estado de California (que es nuestra referencia más cercana en cuanto puertos de altura se refiere) existen trabajos muy serios respecto a la transición

del empleo de pinturas con alto contenido de Cu hacia alternativas menos agresivas para el medio marino (Johnson y Miller, 2002; Johnson *et al.* 2006).

Determinar las concentraciones de manganeso para las muestras trabajadas en la BTS sería interesante debido a que se asocia como un indicador de aportes eólicos (nada menospreciables en una región que presenta eventos de vientos Santa Ana) y de escurrimientos continentales (la orografía de una ciudad rodeada por cerros como Ensenada es te tomarse en cuenta). Además se podría analizar la covarianza entre Cu y Mn además de la relación $\Delta\text{Mn}/\Delta\text{Cu}$; esto se sugiere debido a que se asocia el máximo de Mn disuelto con la concentración de Cu para caracterizar regiones como anteriormente lo hicieron Boyle *et al.* (1983) y Bruland y Franks (1983) (aunque es probable que esto último sea irrelevante para la BTS porque se ha aplicado en lugares no contaminados).

Para saber qué tanto se están excediendo o no las normas oficiales mexicanas que establecen los límites de Cu y Cd permisibles es necesario tomar muestras diarias o por lo menos de manera mensual continuamente, ya que de lo contrario no se tiene la certeza de qué tan significativos son los valores obtenidos de los metales puesto que se desconoce su variación de corto plazo.

Las muestras de agua de mar usadas en este trabajo pueden ser analizadas de nueva cuenta para determinar otros metales y especies orgánicas e inorgánicas. Mientras más información se obtenga de cada muestra mejor y más completo será el análisis de la Bahía de Todos Santos en cuanto a su biogeoquímica se refiere. Por ejemplo, trabajar los fosfatos (datos sin publicar) ayudaría a enlazar la parte biológica como en los trabajos de Lares *et al.* (2008) y Lares y Marinone (2009).

IX. Anexos

Anexo 1. Concentración de Cu de todas las muestras analizadas (verano-otoño).

Zona	Réplica	Estación	Fecha	Cu (ng g ⁻¹)	Cu (nM)
San Miguel	R1	Verano	29-jun-01	0.13	2.0
San Miguel	R2	Verano	29-jun-01	0.09	1.4
El Sauzal	R1	Verano	29-jun-01	0.26	4.1
El Sauzal	R2	Verano	29-jun-01	0.25	3.9
Punta Morro	R1	Verano	27-jun-01	0.16	2.4
Punta Morro	R2	Verano	27-jun-01	0.23	3.7
Coral Marina	R1	Verano	28-jun-01	4.74	74.6
Coral Marina	R2	Verano	28-jun-01	3.68	58.0
Puerto	R1	Verano	28-jun-01	4.00	62.9
Puerto	R2	Verano	28-jun-01	5.47	86.1
El Gallo	R1	Verano	29-jun-01	0.26	4.2
El Gallo	R2	Verano	29-jun-01	0.20	3.2
Cultivo	R1	Verano	25-jun-01	0.06	0.9
Cultivo	R2	Verano	25-jun-01	0.05	0.8
Isla	R1	Verano	25-jun-01	0.16	2.6
Isla	R2	Verano	25-jun-01	0.19	3.0
Cabo Kennedy	R1	Verano	24-jun-01	0.09	1.4
Cabo Kennedy	R2	Verano	24-jun-01	0.23	3.7
San Miguel	R1	Otoño	18-nov-01	0.15	2.3
San Miguel	R2	Otoño	18-nov-01	0.11	1.7
El Sauzal	R1	Otoño	18-nov-01	0.56	8.8
El Sauzal	R2	Otoño	18-nov-01	0.46	7.2
Punta Morro	R1	Otoño	17-nov-01	0.06	0.9
Punta Morro	R2	Otoño	17-nov-01	0.09	1.3
Coral Marina	R1	Otoño	19-nov-01	6.95	109.4
Coral Marina	R2	Otoño	19-nov-01	6.37	100.2
Puerto	R1	Otoño	19-nov-01	3.49	54.9
Puerto	R2	Otoño	19-nov-01	3.99	62.8
El Gallo	R1	Otoño	17-nov-01	0.24	3.7
El Gallo	R2	Otoño	17-nov-01	0.19	3.0
Cultivo	R1	Otoño	14-nov-01	0.02	0.2
Cultivo	R2	Otoño	14-nov-01	0.04	0.6
Isla	R1	Otoño	14-nov-01	0.03	0.5
Isla	R2	Otoño	14-nov-01	0.06	0.9
Cabo Kennedy	R1	Otoño	16-nov-01	0.08	1.3
Cabo Kennedy	R2	Otoño	16-nov-01	0.07	1.1

nM ~ nmol kg⁻¹ para efectos prácticos (aunque en este trabajo se convirtieron tomando la densidad del agua de mar como 1.03 g mL⁻¹).

R1: Réplica 1; R2: Réplica 2; SR: Sin Réplica

Anexo 2. Concentración de Cu de todas las muestras analizadas (invierno-primavera).

Zona	Réplica	Estación	Fecha	Cu (ng g ⁻¹)	Cu (nM)
San Miguel	R1	Invierno	26-feb-02	0.15	2.4
San Miguel	R2	Invierno	26-feb-02	0.14	2.2
El Sauzal	R1	Invierno	23-feb-02	0.89	14.1
El Sauzal	R2	Invierno	23-feb-02	0.96	15.1
Punta Morro	R1	Invierno	26-feb-02	0.36	5.7
Punta Morro	R2	Invierno	26-feb-02	0.23	3.6
Coral Marina	R1	Invierno	21-feb-02	5.79	91.1
Coral Marina	R2	Invierno	21-feb-02	4.81	75.6
Puerto	R1	Invierno	21-feb-02	3.32	52.2
Puerto	R2	Invierno	21-feb-02	3.06	48.2
El Gallo	R1	Invierno	23-feb-02	0.19	3.1
El Gallo	R2	Invierno	23-feb-02	0.23	3.6
Cultivo	R1	Invierno	22-feb-02	0.01	0.2
Cultivo	R2	Invierno	22-feb-02	0.03	0.4
Isla	SR	Invierno	22-feb-02	0.04	0.6
Cabo Kennedy	R1	Invierno	25-feb-02	0.01	0.1
Cabo Kennedy	R2	Invierno	25-feb-02	0.05	0.8
San Miguel	R1	Primavera	01-jun-02	0.07	1.1
San Miguel	R2	Primavera	01-jun-02	0.15	2.3
El Sauzal	R1	Primavera	01-jun-02	0.59	9.3
El Sauzal	R2	Primavera	01-jun-02	0.53	8.3
Punta Morro	R1	Primavera	31-may-02	0.15	2.3
Punta Morro	R2	Primavera	31-may-02	0.20	3.1
Coral Marina	R1	Primavera	31-may-02	5.00	78.7
Coral Marina	R2	Primavera	31-may-02	5.08	80.0
Puerto	R1	Primavera	30-may-02	5.98	94.1
Puerto	R2	Primavera	30-may-02	5.93	93.2
El Gallo	R1	Primavera	30-may-02	0.27	4.3
El Gallo	R2	Primavera	30-may-02	0.37	5.9
Cultivo	R1	Primavera	29-may-02	0.03	0.4
Cultivo	R2	Primavera	29-may-02	0.05	0.7
Isla	R1	Primavera	29-may-02	0.01	0.2
Isla	R2	Primavera	29-may-02	0.15	2.4
Cabo Kennedy	R1	Primavera	28-may-02	0.04	0.7
Cabo Kennedy	R2	Primavera	28-may-02	0.08	1.2

nM ~ nmol kg⁻¹ para efectos prácticos (aunque en este trabajo se convirtieron tomando la densidad del agua de mar como 1.03 g mL⁻¹).

R1: Réplica 1; R2: Réplica 2; SR: Sin Réplica

Anexo 3. Concentración de Cd de todas las muestras analizadas (verano-otoño).

Zona	Réplica	Estación	Fecha	Cd (ng g ⁻¹)	Cd (nM)
San Miguel	R1	Verano	29-jun-01	0.026	0.232
San Miguel	R2	Verano	29-jun-01	0.028	0.252
El Sauzal	R1	Verano	29-jun-01	0.024	0.210
El Sauzal	R2	Verano	29-jun-01	0.018	0.156
Punta Morro	R1	Verano	27-jun-01	0.024	0.217
Punta Morro	R2	Verano	27-jun-01	0.027	0.244
Coral Marina	R1	Verano	28-jun-01	0.036	0.320
Coral Marina	R2	Verano	28-jun-01	0.031	0.275
Puerto	R1	Verano	28-jun-01	0.023	0.205
Puerto	R2	Verano	28-jun-01	0.032	0.286
El Gallo	R1	Verano	29-jun-01	0.030	0.266
El Gallo	R2	Verano	29-jun-01	0.033	0.290
Cultivo	R1	Verano	25-jun-01	0.007	0.066
Cultivo	R2	Verano	25-jun-01	0.008	0.071
Isla	R1	Verano	25-jun-01	0.013	0.120
Isla	R2	Verano	25-jun-01	0.007	0.066
Cabo Kennedy	R1	Verano	24-jun-01	0.021	0.184
Cabo Kennedy	R2	Verano	24-jun-01	0.014	0.125
San Miguel	R1	Otoño	18-nov-01	0.014	0.127
San Miguel	R2	Otoño	18-nov-01	0.012	0.108
El Sauzal	R1	Otoño	18-nov-01	0.013	0.116
El Sauzal	R2	Otoño	18-nov-01	0.013	0.116
Punta Morro	R1	Otoño	17-nov-01	0.014	0.123
Punta Morro	R2	Otoño	17-nov-01	0.022	0.195
Coral Marina	R1	Otoño	19-nov-01	0.032	0.286
Coral Marina	R2	Otoño	19-nov-01	0.025	0.219
Puerto	R1	Otoño	19-nov-01	0.037	0.328
Puerto	R2	Otoño	19-nov-01	0.025	0.220
El Gallo	R1	Otoño	17-nov-01	0.006	0.056
El Gallo	R2	Otoño	17-nov-01	0.014	0.122
Cultivo	R1	Otoño	14-nov-01	0.010	0.087
Cultivo	R2	Otoño	14-nov-01	0.006	0.049
Isla	R1	Otoño	14-nov-01	0.009	0.078
Isla	R2	Otoño	14-nov-01	0.006	0.053
Cabo Kennedy	R1	Otoño	16-nov-01	0.017	0.150
Cabo Kennedy	R2	Otoño	16-nov-01	0.012	0.103

nM ~ nmol kg⁻¹ para efectos prácticos (aunque en este trabajo se convirtieron tomando la densidad del agua de mar como 1.03 g mL⁻¹).

R1: Réplica 1; R2: Réplica 2; SR: Sin Réplica

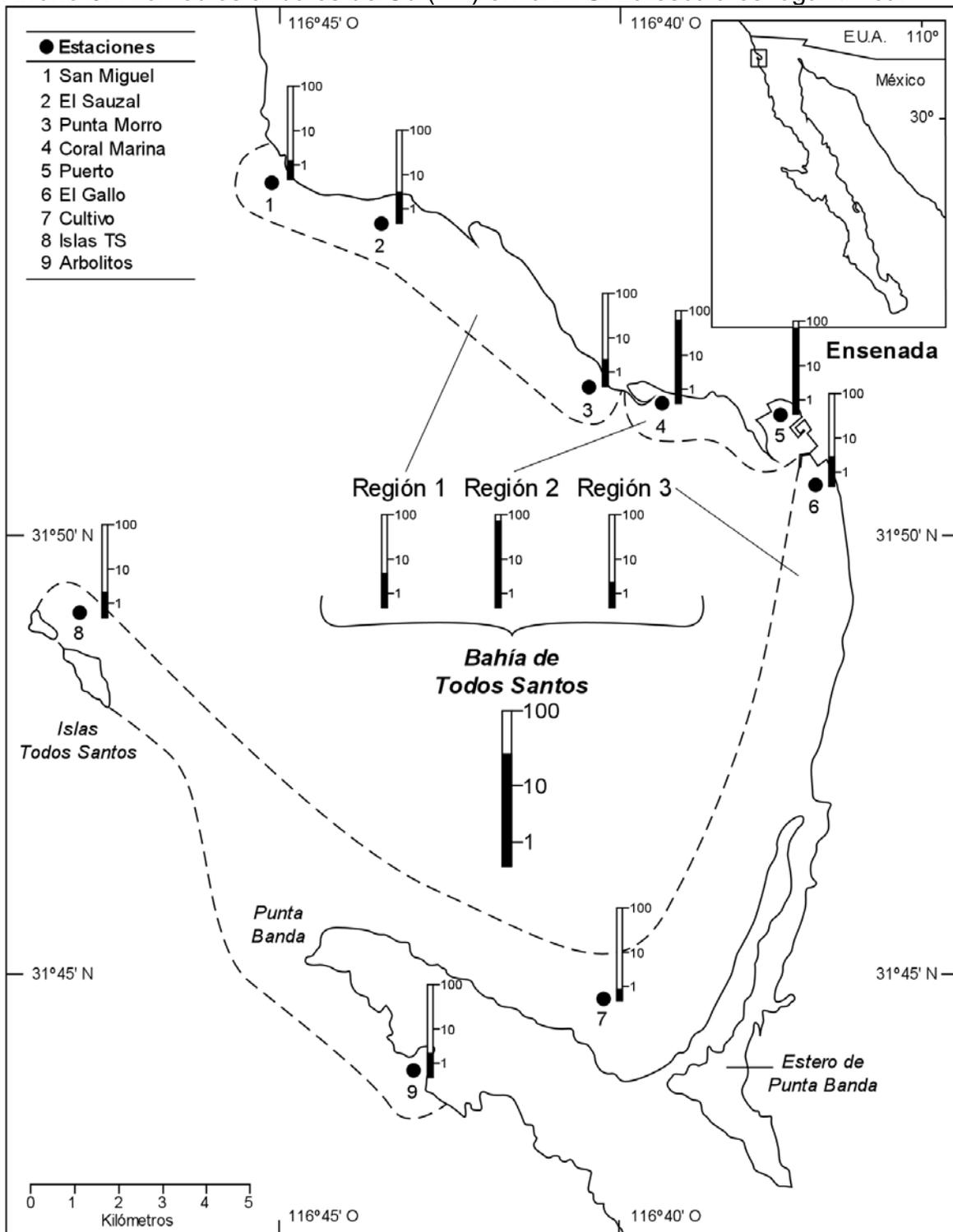
Anexo 4. Concentración de Cd de todas las muestras analizadas (invierno-primavera).

Zona	Réplica	Estación	Fecha	Cd (ng g ⁻¹)	Cd (nM)
San Miguel	R1	Invierno	26-feb-02	0.002	0.017
San Miguel	R2	Invierno	26-feb-02	0.005	0.047
El Sauzal	R1	Invierno	23-feb-02	0.019	0.166
El Sauzal	R2	Invierno	23-feb-02	0.022	0.193
Punta Morro	R1	Invierno	26-feb-02	0.014	0.120
Punta Morro	R2	Invierno	26-feb-02	0.016	0.142
Coral Marina	R1	Invierno	21-feb-02	0.034	0.301
Coral Marina	R2	Invierno	21-feb-02	0.034	0.299
Puerto	R1	Invierno	21-feb-02	0.049	0.436
Puerto	R2	Invierno	21-feb-02	0.066	0.583
El Gallo	R1	Invierno	23-feb-02	0.023	0.203
El Gallo	R2	Invierno	23-feb-02	0.023	0.207
Cultivo	R1	Invierno	22-feb-02	0.011	0.098
Cultivo	R2	Invierno	22-feb-02	0.011	0.100
Isla	SR	Invierno	22-feb-02	0.015	0.137
Cabo Kennedy	R1	Invierno	25-feb-02	0.014	0.123
Cabo Kennedy	R2	Invierno	25-feb-02	0.015	0.138
San Miguel	R1	Primavera	01-jun-02	0.029	0.255
San Miguel	R2	Primavera	01-jun-02	0.030	0.269
El Sauzal	R1	Primavera	01-jun-02	0.023	0.204
El Sauzal	R2	Primavera	01-jun-02	0.036	0.318
Punta Morro	R1	Primavera	31-may-02	0.028	0.249
Punta Morro	R2	Primavera	31-may-02	0.022	0.197
Coral Marina	R1	Primavera	31-may-02	0.034	0.298
Coral Marina	R2	Primavera	31-may-02	0.035	0.308
Puerto	R1	Primavera	30-may-02	0.050	0.446
Puerto	R2	Primavera	30-may-02	0.051	0.454
El Gallo	R1	Primavera	30-may-02	0.055	0.488
El Gallo	R2	Primavera	30-may-02	0.054	0.481
Cultivo	R1	Primavera	29-may-02	0.008	0.069
Cultivo	R2	Primavera	29-may-02	0.006	0.053
Isla	R1	Primavera	29-may-02	0.018	0.158
Isla	R2	Primavera	29-may-02	0.020	0.181
Cabo Kennedy	R1	Primavera	28-may-02	0.028	0.251
Cabo Kennedy	R2	Primavera	28-may-02	0.034	0.299

nM ~ nmol kg⁻¹ para efectos prácticos(aunque en este trabajo se convirtieron tomando la densidad del agua de mar como 1.03 g mL⁻¹).

R1: Réplica 1; R2: Réplica 2; SR: Sin Réplica

Anexo 6. Promedios anuales de Cu (nM) en la BTS. La escala es logarítmica.



IX. Bibliografía

- Abe, K. 2004. Cadmium Distribution in the Western Pacific. *Global Environmental Change in the Ocean and on Land*. Shiyomi, M. *et al.* (editores), pp. 189-203.
- Álvarez, L., Hernández, R., Durazo, R. 1988. Drift patterns of lagrangian tracers in Todos Santos Bay. *Ciencias Marinas*, Vol. 14: 135–162.
- Álvarez-Sánchez, L. G. 1977. Vientos en la Bahía de Todos Santos, Baja California. *Ciencias Marinas*, Vol. 4(1): 81–89.
- Arriaga-Cabrera, L., Vázquez-Domínguez, E., González-Cano, J., Jiménez-Rosenberg, R., Muñoz-López, E., Aguilar-Sierra, V. (coordinadores). 1998. *Regiones prioritarias marinas de México*. Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad, México. 198 pp.
- Bakun, A. 1973. Coastal Upwelling Indices: West Coast of North America 1946-71. NOAA Technical Report, NMFS SSRF-671, 103 pp.
- Bender, M. L., Gagner, C. 1976. Dissolved copper, nickel and cadmium in the Sargasso Sea. *Journal of Marine Research*, Vol. 34: 327-339.
- Blake, A. C., Chadwick, D. B., Zirino, A., Rivera-Duarte, I. 2004. Spatial and Temporal Variations in Copper Speciation in San Diego Bay. *Estuaries*, Vol. 27: 437-447.
- Boyle, E. A., Heusted, S. S., Grant, B., Edmond, J. M. 1983. Trace Metals in Seawater. Wong, C. S., *et al.* (editores), Plenum Press, Nueva York, 934 pp.
- Boyle, E. A., Sclater, F., Edmond, J. M. 1976. On the marine geochemistry of cadmium. *Nature*, Vol. 263: 42–44.

- Bruland, K. W. 1980. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*. Vol. 47(2): 176-198.
- Bruland, K. W. 1983. Trace elements in sea-water. Riley, P. y Chester, R. (editores), *Chemical Oceanography*, Vol. 8: 157-220.
- Bruland, K. W., Franks, R. P. 1983. Trace Metals in Seawater. Wong, C. S., *et al.* (editores), Plenum Press, Nueva York, 934 pp.
- Bruland, K. W., Franks, R. P., Knauer, G. A., Martin, J. H. 1979. Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc, and nickel in seawater. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 105: 233-245.
- Bruland, K. W., Knauer, G. A., Martin, J. H. 1978. Cadmium in the northeast Pacific waters. *Limnology & Oceanography*, Vol. 23: 618-625.
- Bruland, K. W., Lohan, M. C. 2003. Controls of Trace Metals in Seawater. *Treatise on Geochemistry*, Vol. 6, editado por Holland, H. D. y Turekian, K. K., Elsevier Science Ltd., Cambridge, Inglaterra, p. 23-48.
- Brzóška, M. M., Moniuszko-Jakoniuk, J. 2001. Intercations between cadmium and zinc in the organism. *Food and Chemical Toxicology*, Vol. 39(10): 967-980.
- Conlon, M. 2002. Northwest Mexico Marina Market Analysis. Prepared for the Packard Foundation, EDAW, 40 pp.
- de la Rosa-Medina, Tomás. 2004. Punta Colonet, mega puerto en la mira. *Transporte Siglo XXI*, Vol. 63: 12-14.
- Diario Oficial de la Federación. 2005. Convocatoria para concursos de adquisiciones, arrendamientos, obras y servicios del sector público. Página 152, 25 de agosto de 2005.

- Donat, J. R., Bruland, K. W. 1995. Trace elements in the Oceans. Trace elements in natural waters, Salbu, B., Steinnes, E. (editores), CRC Press, Boca Raton, EUA, p. 247–281.
- Durazo-Arvizú, R., Álvarez-Sánchez, L. G. 1988. Cinemática de la región sur de la Bahía de Todos Santos, BC. Ciencias Marinas, Vol. 14(1): 95-114.
- Fränzle, S., Markert, B. 2007. Metals in Biomass: From the Biological System of Elements to Reasons of Fractionation and Element Use. Environmental Sciences Pollution Research, Vol. 14(6): 404-413.
- García, C., Robles, P. M., Figueroa, C. C., Delgado, G. O. 1994. Observaciones de corrientes y temperatura en la Bahía de Todos Santos, B. C., durante Noviembre de 1993-Enero de 1994. Informe técnico, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), 63 pp.
- Gómez-Valdez, J. 1983. Estructura hidrográfica promedio frente a Baja California. Ciencias Marinas, Vol. 9: 75-86.
- González-Villagrán, A., 1992. Reevaluación de los Estudios Utilizados para el Diseño del Puerto de Ensenada, B. C. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, B. C., 126 pp.
- Greenberg, D. 2004. Mexican ports could take traffic from L. A. Los Angeles Business Journal, edición del 16 al 22 de agosto de 2004.
- Gutiérrez-Galindo, E. A., Muñoz-Barbosa, A. 2001. Variabilidad temporal de corto periodo de Ag, Cd y Cu en *Mytilus Californianus* y la efectividad de este organismo como biomonitor. Ciencias Marinas, Vol. 27(002): 269-288.

- Hall, L. W., Sott, M. C., Killen, W. D. 1998. Ecological risk assessment of copper and cadmium in surface waters of Chesapeake Bay Watershed. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 17(6): 1172-1189.
- Hay, R. W. 1984. *Bio-inorganic Chemistry*. Ellis Horwood Limited, Halsted Press, Nueva York, 210 pp.
- Järup, L., Akesson, A. 2009. Current status of cadmium as an environmental health problem. *Toxicology and applied pharmacology*. Vol. 238(3): 201-208.
- Johnson, K. S., Stout, P. M., Berelson W. M., Sakamoto-Arnold, C. M. 1988. Cobalt and copper distributions in the waters of Santa Monica Basin, California. *Nature*, Vol.332: 527-530.
- Johnson, L. T., Miller J. A. 2002. *Nontoxic Antifouling Strategies*. California Sea Grant College Program Report No. T-049, University of California, San Diego, EUA, 12 pp.
- Johnson, L., González, J., Álvarez, C., Takada, M., Himes, A. 2006. *Managing Hull-Borne Invasive Species and Coastal Water Quality for California and Baja California Boats Kept in Saltwater*. California Sea Grant College Program Report No. T-061, University of California, San Diego, EUA, 152 pp.
- Jones, C., Murray, J. 1984. Nickel, cadmium, and copper in the northeast Pacific off the coast of Washington. *Limnology Oceanography*. Vol. 29(4): 711-720.
- Lares, M. L., Marinone, S. G., Rivera-Duarte, I., Beck, A., Sañudo-Wilhelmy, S. 2008. Spatial Variability of Trace Metals and Inorganic Nutrients in Surface Waters of Todos Santos Bay, México in the Summer of 2005 During a Red Tide Algal Bloom. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. Vol. 56(4): 707-716.

- Lares, M. L., Marinone, S. G., 2009. Comparison of Cadmium and Phosphate Concentrations during Red Tide versus no Red Tide Conditions. *Journal of Coastal Research*, SI (56): 832-835.
- Lares-Reyes, M. L. 1988. Variación temporal de cadmio y mercurio biodisponibles en una zona de surgencias costera. Tesis de Maestría. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), Baja California, México. 99 pp.
- Lares-Reyes, M. L., Flores-Muñoz, G., Lara-Lara, R. 2002. Temporal variability of bioavailable Cd, Hg, Zn, Mn and Al in an upwelling regime. *Environmental Pollution*, Vol. 120(3): 595-608.
- Lee, J. G., Morel, F. M. M. 1995. Replacement of zinc by cadmium in marine phytoplankton. *Marine Exology Progress Series*, Vol. 127: 305-309.
- Lewis, A. G., Cave, W. R. 1982. The biological importance of copper in oceans and estuaries. *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review*, Vol. 10: 471-695.
- Locatelli, C. 1999. Sea water quality criteria by Bioindicators. Possible classification based on metal contents in *Ulva rigida* and *Tapes philippinarum*. *Toxicological and Environmental Chemistry*, Vol. 71 (3, 4): 435-446.
- Lynn, R. J., Simpson J. J. 1990. The flow of the undercurrent over the continental borderland off Southern California. *Journal of Geophysical Research* vol. 95(C8): 12,995-13,008.
- Martin, J. H., Bruland, K. W., Broenkow, W. W., 1976. Cadmium transport in the California current. Windom, H. L., Duce, R. A. (Editores), *Marine pollutant Ttransfer*. Lexington Books, EUA, p. 159–184.

- Martincic, D., Nurnberg, H. W., Stoeppler, M., Branica, M. 1984. Bioaccumulation of heavy metals by bivalves from Lim Fjord (North Adriatic Sea). *Marine Biology*, vol. 91: 177-188.
- Mateos, E., Marinone, S. G., Parés-Sierra, A. 2009. Towards the numerical simulation of the summer circulation in Todos Santos Bay, Ensenada, B. C., Mexico. *Ocean Modelling*, Vol. 27: 107-112.
- Miller, J. N., Miller, J. C. 2000. *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, 4ta edición. Prentice Hall, Madrid, España, p. 127-130.
- Milne, A. 1990. Roughness and drag from the marine paint chemist's viewpoint. RINA International, Workshop on Marine Roughness and Drag, Londres, Inglaterra. 4 pp.
- Morel, F. M. M., Hudson, R. J. M., Price, N. M. 1991. Limitation of productivity by trace metals in the sea. *Limnology & Oceanography*, Vol. 36(8): 1742-1755.
- Muñoz-Arriola, F. 1994. Variabilidad de Cd, Cu y Pb en los aportes de aguas residuales del Arroyo El Gallo a la Bahía de Todos Santos durante el periodo mayo-diciembre de 1991. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, B. C., México, 69 pp.
- Muñoz-Barbosa, A., Gutiérrez-Galindo, E. A., Flores-Muñoz, G. 2000. *Mytilus californianus* as an indicator of heavy metals on the northwest coast of Baja California, Mexico. *Marine Environmental Research*, Vol. 49: 123-144.
- Orians, K. J., Bruland, K. W. 1985. Dissolved aluminium in the central North Pacific. *Nature*, Vol. 316: 427-429.

- Ortíz-Pérez, M. A., de la Lanza-Espino, G. 2006. Diferenciación del espacio costero de México: Un inventario regional. Geografía para el siglo XXI. Serie Textos Universitarios, Instituto de Geografía, UNAM, Vol. 3, 138 pp.
- Osman, H. A. M., Ibrahim, T. B., Ali, A. T., Derwa, H. I. M. 2009. Field Application of Humic Acid Against the Effect of Cadmium Pollution on Cultured Tilapia *Oreochromis niloticus*. World Applied Sciences Journal, Vol. 6(11): 1569-1575.
- Pai, S. C., Chen, H. Y. 1994. Vertical distribution of cadmium in marginal seas of the western Pacific Ocean. Marine Chemistry, Vol. 47: 81-91.
- Phillips, D. J. H. 1976 a. The common mussel *Mytilus edulis* as an indicator of pollution by zinc, cadmium, lead and copper I. Effects of environmental variables on uptake of metals. Marine Biology, Vol. 38: 59-69.
- Phillips, D. J. H. 1976 b. The common mussel *Mytilus edulis* as an indicator of pollution by zinc, cadmium, lead and copper II. Relationship of metals in the mussel to those discharged by industry. Marine Biology, Vol. 38: 71-80.
- Price, N. M., Morel, M. M. 1990. Cadmium and cobalt substitution for zinc in a zinc-deficient marine diatom. Nature 344: 658-660.
- Proyecto Escalera Náutica. 2001 [en línea]. Escalera Nautica of the Sea of Cortes: The Tourism Megaproject of the XXI Century. Fondo Nacional de Fomento al Turismo (FONATUR), dirección URL: <<http://escaleranautica.com/general2.html>> [Consulta: 28 de marzo de 2009].
- Reid, J. L. 1973. The Shallow Salinity Minimum of the Pacific Ocean. Deep Sea Research, Vol. 2(1): 51-68.

- Romero-Vargas-Márquez, I. P. 1995. Metales pesados y su fraccionación química en sedimentos de la Bahía de Todos Santos, Baja California. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, B. C., 86 pp.
- Saager, P. M., de Baar, H. J. W., Howland, R. J. 1992. Cd, Zn, Ni and Cu in the Indian Ocean. *Deep-Sea Research*, Vol. 39: 9–35.
- Sañudo-Wilhelmy, S. A., Flegal, A. R. 1991. Trace element distribution in coastal waters along the US-Mexican boundary: relative contributions of natural process vs. anthropogenic inputs. *Marine Chemistry*. Vol. 33: 372-392.
- Sañudo-Wilhelmy, S. A., Flegal, A. R. 1996. Trace metal concentration in the surf zone and in coastal waters off Baja California, Mexico. *Environmental Science Technology*. Vol. 30: 1575-1580.
- Schwing, F. B., O'Farrell, M., Steger, J. M., Baltz, K. 1996. Coastal Upwelling Indices: West Coast of North America 1946-95. NOAA Technical Memorandums, NOAA-TM-NMFS-SWFSC-231. 32 pp.
- Segovia-Zavala, J. A., Delgadillo-Hinojosa, F., Álvarez-Borrego, S. 1998. Cadmium in the coastal upwelling area adjacent to the California-Mexico border. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. Vol. 46(4): 475-481.
- Segovia-Zavala, J. A., Delgadillo-Hinojosa, F., Vidal-Talamantes, R., Muñoz-Barbosa, A., Gutiérrez-Galindo, E. A. 2003. *Mytilus californianus* transplanted as upwelling bioindicators to two areas off Baja California, Mexico. *Ciencias Marinas*, Vol. 29(42): 665-675.
- SEPESCA-INP (Secretaría de Pesca - Instituto Nacional de la Pesca), 1994. Atlas Pesquero de México. SEPESCA, México. Rodríguez, M., Palacios, M., Cruz R. y Díaz, C. editores. 234 pp.

- Shubina, N. A., Kolesov, G. M. 2002. Determination of Heavy Metals as Environmental Pollutants: Use of Instrumental Neutron Activation Analysis. *Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 57(10): 912-919.
- Su-Cheng, P., Pai-Yee, W., Rwei-Lung, Lai. 1988. Pre-concentration efficiency of Chelex-100 resin for heavy metals in seawater. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 211: 257-270.
- Suárez-Vidal, C. E., Acosta-Ruiz, M. De J. 1976. Distribución de cobre y zinc en mejillón (*Mytilus californianus*) en la parte noroccidental de la Baja California. *Ciencias Marinas*, Vol. 3(2): 18-23.
- Sunda, W. G., Hanson, A. K. 1987. Measurement of free cupric ion concentration in seawater by a ligand competition technique involving copper sorption onto C₁₈ SEP-PAK cartridges. *Limnology and Oceanography*, Vol. 32(3): 537-551.
- Tovar-Sánchez, A., Duarte, C. M., Hernández-León, S., Sañudo-Wilhelmy, S. A. 2009. Impact of submarine hydrothermal vents on the metal composition of krill and its excretion products. *Marine Chemistry*, Vol. 113: 129-136.
- van Geen, A., Husby, D. M. 1996. Cadmium in the California Current System: Tracer of the past and present upwelling. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 101(C2): 3489-3507.
- van Geen, A., Luoma, S. N. 1993. Trace Metals (Cd, Cu, Ni, and Zn) and Nutrients in Coastal Waters Adjacent to San Francisco Bay, California. *Estuaries*, Vol. 16(3A): 559-566.
- van Geen, A., Luoma, S. N., Fuller, C. C., Anima, R., Clifton, H. E., Trumbore, S. 1992. Evidence from Cd/Ca ratios in foraminifera for greater upwelling off California 4,000 years ago. *Nature*, Vol. 358: 54-56.

- Vial, J., Jardy, A. 1999. Experimental comparison of the different approaches to estimate LOD and LOQ of an HPLC method. *Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 71: 2672-2677.
- Villaescusa-Celaya, J. A., Gutiérrez-Galindo, E. A., Flores-Muñoz, G. 1997. Heavy metals in geochemical sediment fractions of the border region between Baja California, Mexico, and California, USA. *Ciencias Marinas*, Vol. 23(1): 43-70.
- Wasson, K., Zabin, C. J., Bedinger, L., Díaz, M. C., Pearse, J. S. 2001. Biological invasions of estuaries without international shipping: The importance of intraregional transport. *Biological Conservation*, Vol. 102: 143-153.
- Windom, H. L., Dmith, R. G. 1979. Copper concentrations in surface waters off the south-eastern Atlantic coast, USA. *Marine Chemistry*, Vol. 7: 157-163.
- Yamada, H. 2006. Toxicity and preliminary risk assessment of alternative antifouling biocides to aquatic organisms. *Handbook of Environmental Chemistry*. Vol. 5, parte O, capítulo 10 p. 213-226.
- Yang, L. 1993. Determination of dissolved trace metals in the western north Pacific. Tesis de maestría. University of British Columbia. British Columbia, Canadá. 104 pp.
- Younglood, J. P., Andruzzi, L., Senaratne, w., Ober, C. K., Callow, J. A., Finlay, J. A., Callow, M. E. 2003. New materials for marine biofouling resistance and release: semi-fluorinated and pegylated block copolymer bilayer coatings. *Polymeric Materials Science and Engineering*, Vol. 88: 608-609.
- Zirino, A., Belli, S. L., Van der Weele, D. A. 1998. Copper Concentration and Hull Activity in San Diego Bay. *Electroanalysis*, Vol. 10(6): 423-427.