

Nota de Investigación/Research Note

Dibenzo-*p*-dioxinas policloradas y dibenzofuranos en peces de cuatro regiones diferentes de México

Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in fish from four different regions of Mexico

Y Cañedo-López¹, JV Macías-Zamora^{2*}

¹ Postgrado en Oceanografía Costera, Facultad de Ciencias Marinas/Instituto de Investigaciones Oceanológicas, Universidad Autónoma de Baja California, Apartado postal 453, Ensenada, CP 22800, Baja California, México

² Instituto de Investigaciones Oceanológicas, Universidad Autónoma de Baja California, Apartado postal 453, Ensenada, CP 22800, Baja California, México. * E-mail: vmacias@uabc.mx

Resumen

Las dibenzo-*p*-dioxinas policloradas y los dibenzofuranos policlorados (PCDDs/Fs), conocidos comúnmente como dioxinas, han sido reconocidos como contaminantes ambientales ubicuos. De entre todos los congéneres, los 2,3,7,8-sustituídos, los compuestos más tóxicos, fueron medidos en tejido de peces (*Caranx caninus*, *Caranx hippos* y *Chirostoma estor estor*) de tres regiones marinas y una laguna dulceacuícola de México. Las muestras estuvieron disponibles a nivel comercial y se adquirieron entre septiembre y diciembre de 2005 en Ensenada (Océano Pacífico), El Barril (Golfo de California), Ciudad del Carmen (Golfo de México) y el Lago de Pátzcuaro (centro del país). Las muestras de peces fueron analizadas usando cromatografía de gases/espectrometría de masas de alta resolución. Las concentraciones medias del total de PCDDs/Fs variaron de 0.3 a 1.6 pg g⁻¹ de peso húmedo en el siguiente orden: Pátzcuaro > Ciudad del Carmen > El Barril > Ensenada. Se encontró un perfil de congéneres particular para cada región estudiada, pero los congéneres OCDD y OCDF fueron relativamente importantes en todos los sitios de muestreo. En base al peso húmedo, las concentraciones totales de PCDDs/Fs y sus equivalentes tóxicos, encontradas en este estudio, fueron más bajas o estuvieron en el mismo intervalo que las de otros sitios alrededor del mundo, pero en base al contenido de lípidos, los equivalentes tóxicos de los peces de Pátzcuaro fueron mayores que algunos sitios. La ingesta de dioxinas fue calculada considerando porciones de filete de 200 g usando nuestros resultados, y ninguno de los peces muestreados en este estudio alcanzó la ingesta diaria tolerable establecida por la Organización Mundial de la Salud. Hasta donde tenemos conocimiento, éste es el primer reporte sobre niveles de PCDDs/Fs en peces de México.

Palabras clave: dibenzo-*p*-dioxinas policloradas, dibenzofuranos policlorados, peces, *Caranx caninus*, *Caranx hippos*, *Chirostoma estor estor*, México.

Abstract

Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDDs/Fs), known commonly as dioxins, have been recognized as ubiquitous environmental contaminants. Among those, the 2,3,7,8-substituted congeners, the most toxic compounds, were measured in fish tissue (*Caranx caninus*, *Caranx hippos* and *Chirostoma estor estor*) from three marine regions and one freshwater lagoon in Mexico. Samples were commercially available and were acquired between September and December 2005 in Ensenada (Pacific Ocean), El Barril (Gulf of California), Carmen City (Gulf of Mexico) and Patzcuaro Lake (central Mexico). The fish samples were analyzed using gas chromatography/high resolution mass spectrometry. Mean concentrations of total PCDDs/Fs ranged from 0.3 to 1.6 pg g⁻¹ wet weight and were in the following order: Patzcuaro > Carmen City > El Barril > Ensenada. A particular congener profile was found for every studied region, but OCDD and OCDF were relatively important congeners at all the sites. On a wet weight basis, the total concentrations of PCDDs/Fs and their toxic equivalents (TEQs) found in this study were lower or in the same range as those for other sites around the world, but on a lipid weight basis, TEQs from the Patzcuaro samples were higher than some other sites. Dioxin intake was calculated considering fillet portions of 200 g using our results, and none of the fish sampled in this study reached the tolerable daily intake established by the World Health Organization. To our knowledge, this is the first report to document PCDD/F levels in fish from Mexico.

Key words: polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, fish, *Caranx caninus*, *Caranx hippos*, *Chirostoma estor estor*, Mexico.

Introducción

Las dibenzo-*p*-dioxinas policloradas (PCDDs) y los dibenzofuranos policlorados (PCDFs) son compuestos aromáticos tricíclicos clorados. Se emiten al ambiente como derivados indeseables de muchos procesos antropogénicos. Estos

Introduction

Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) are a family of chlorinated tricyclic aromatic compounds. They are emitted into the environment as unwanted by-products of many anthropogenic

contaminantes lipofílicos son muy persistentes, están ampliamente distribuidos en el medio ambiente y son potencialmente bioacumulables. Los seres humanos están expuestos a ellos por varias rutas: inhalación del aire, absorción dérmica y consumo de alimentos. La ruta principal es la ingesta alimenticia, la cual contribuye con más de 90% de la exposición diaria a estos compuestos (US EPA 1999). En vista de que las PCDDs y los PCDFs se encuentran en sistemas acuáticos y se acumulan en organismos que allí habitan, el consumo de pescado y mariscos de zonas contaminadas puede convertirse en una importante fuente de estos contaminantes, representando un riesgo para la salud en algunas regiones pesqueras.

Varios estudios realizados sobre las concentraciones de PCDDs/Fs en diferentes tipos de alimentos han mostrado que los pescados y mariscos contienen niveles altos de estos compuestos en comparación con otros grupos alimenticios (Kim *et al.* 2000, Kiviranta *et al.* 2001, Tsutsumi *et al.* 2001). En México existe poca información sobre las dioxinas. Jiménez *et al.* (2005) publicaron un trabajo sobre contaminantes organoclorados (incluyendo PCDDs/Fs), metales pesados y metaloides en aves de Baja California. Sin embargo, no existen estudios sobre estos contaminantes, ni en matrices ambientales como el aire, suelo o sedimento, ni en alimentos.

El objetivo de este estudio fue comparar los niveles de PCDDs/Fs en tejidos de pescados de cuatro regiones diferentes de México: tres corresponden a regiones marinas y una a una laguna de agua dulce. Dado que no hay una especie en común entre las tres regiones marinas, se seleccionó al jurel toro (*Caranx caninus* Günther 1867) para el Océano Pacífico y el Golfo de California, y al jurel vaca (*Caranx hippos* Linneo 1766) para el Golfo de México, ya que constituyen una de las principales pesquerías en tales regiones. Para el Lago de Pátzcuaro, localizado en la parte central de México, se seleccionó al pescado blanco (*Chirostoma estor estor* Jordan 1879) por ser una especie endémica de gran importancia en la región. Tanto las especies marinas como la dulceacuícola utilizadas en este estudio son carnívoras y pertenecen al mismo nivel trófico (consumidores secundarios).

Material y métodos

Las muestras de pescados estuvieron disponibles comercialmente y fueron adquiridas entre septiembre y diciembre de 2005 en los mercados locales de Ensenada, El Barril, Ciudad del Carmen y Pátzcuaro (fig. 1). La ciudad de Ensenada se localiza aproximadamente 100 km al sur de la frontera con los Estados Unidos, sobre la costa del Pacífico. Recibe aguas residuales de su municipio, así como depósitos atmosféricos de algunas industrias (cemento, agroquímica, electrónica, entre otras). En El Barril, un pueblo muy pequeño en la costa oeste de la región central del Golfo de California, la pesca es la única actividad local y no hay ningún tipo de industria. Ciudad del Carmen se localiza en el sudeste del Golfo de México, donde la producción y refinación del petróleo es la actividad económica principal, seguida por la pesca. El Lago de Pátzcuaro se

processes. These lipophilic contaminants are very persistent, widely distributed in the environment and exhibit potential for bioaccumulation. Human exposure is possible via several routes: inhalation from air, dermal absorption and food consumption. Dietary intake is the major route of uptake, contributing more than 90% of daily exposure to these compounds (US EPA 1999). Since PCDDs/Fs occur in aquatic systems and accumulate in aquatic organisms, the consumption of fish and shellfish from contaminated areas may become a significant source for these contaminants, posing a real health risk in some fishing regions.

Several studies done on the concentrations of PCDDs/Fs in diverse types of food have shown that the fish and seafood group contains high levels of these compounds compared to other food groups (Kim *et al.* 2000, Kiviranta *et al.* 2001, Tsutsumi *et al.* 2001). In Mexico, information about dioxins is very scarce. Jiménez *et al.* (2005) published a study about organochlorine contaminants (including PCDDs/Fs), heavy metals and metalloids in birds from Baja California. However, there are no studies of these pollutants, neither in environmental matrices such as air, soil or sediment, nor in food.

The aim of this study was to compare the levels of PCDDs/Fs in fish tissue from four fishing regions of Mexico: three of them correspond to marine regions and one to a freshwater lake. Since there is no common species among the three marine regions, we selected Pacific crevalle jacks (*Caranx caninus* Günther 1867) for the Pacific Ocean and Gulf of California, and crevalle jacks (*Caranx hippos* Linneo 1766) for the Gulf of Mexico, because they constitute one of the principal fisheries of the Pacific Ocean and Gulf of Mexico. For Patzcuaro Lake, located in central Mexico, we selected the pike silverside (*Chirostoma estor estor* Jordan 1879) since it is an endemic species of great economic importance in the region. Both the marine and freshwater species used for this study are carnivorous and belong to the same trophic level (secondary consumers).

Material and methods

Fish samples were commercially available and were acquired in the local markets of Ensenada, El Barril, Carmen City and Patzcuaro (fig. 1) during September–December 2005. The city of Ensenada is located approximately 100 km south of the US border, on the Pacific coast. It receives wastewater from its municipality as well as atmospheric deposition from some industries (cement, agrochemicals, electronics, among others). El Barril is a very small fishing village situated on the west side of the central region of the Gulf of California. There are no other important local activities, nor is there any kind of industry. Carmen City is located in the southeast region of the Gulf of Mexico, where oil production and refining is the main economic activity and fishing the second. Patzcuaro Lake is found in the central-western part of the country. It covers an area of approximately 90 km² and has an average depth of 5–8 m, with maximums of up to 15 m. As a result of

localiza en la parte centro-occidental de México. Cubre un área de aproximadamente 90 km² y tiene una profundidad media de 5–8 m, con máximos de hasta 15 m. Debido al vertido de aguas residuales, esta laguna de agua dulce presenta un estado avanzado de eutroficación. La mayoría de las industrias cercanas se encuentran en Morelia, donde la fundición y la minería son actividades importantes, junto con la agricultura.

Se analizaron 10 organismos seleccionados al azar de cada región. Los especímenes enteros se transportaron al laboratorio en un recipiente con hielo, donde fueron identificados a nivel de especie, registrando la longitud y el peso de cada uno, así como el sexo y grado de madurez sexual.

Las muestras se prepararon como filetes sin piel de los cuales se quitaron escamas y huesos. Cada muestra fue enjuagada con agua purificada para eliminar partículas ajenas, envuelta en papel aluminio limpio y almacenada a –20°C hasta su posterior análisis.

Se analizaron las concentraciones de 17 congéneres 2,3,7,8-sustituídos de PCDDs y PCDFs siguiendo el método 1613 de la Agencia de Protección Ambiental de EUA (US EPA 1994). Se homogeneizaron porciones de ~25 g de peso húmedo de filetes con piel con sulfato de sodio anhidro, para después ser sometidas a extracción por Soxhlet con diclorometano y hexano (1:1) durante 16 h. El extracto se concentró con rotoevaporación a 40°C, y se utilizó una alícuota para la determinación del contenido de grasa por gravimetría. Se adicionaron cantidades conocidas de PCDDs y PCDFs marcados con ¹³C (Wellington Labs, Guelph, Ontario, Canadá) como estándares antes de la extracción. El proceso de purificación incluyó el uso de columnas cromatográficas de vidrio con capas de gel de sílice (activado, ácido y básico), alúmina y carbón. Los extractos concentrados se analizaron usando un sistema de cromatografía de gases Agilent 5890 acoplado a un espectrómetro de masas JEOL (modelo JMS-700D). El cromatógrafo de gases estaba equipado con una columna capilar DB-5ms de 0.32 mm d.i., 0.25 µm de espesor de película y 60 m de largo (Agilent Technologies). La programación de la temperatura del horno fue la siguiente: temperatura inicial de 190°C durante 1 min, 190–220°C a 5°C min⁻¹ durante 15 min, 220–290°C a 7°C min⁻¹ durante 7 min, y 290–300°C a 10°C min⁻¹ durante 8.3 min. Las temperaturas del inyector, la línea de transferencia y la fuente de iones se mantuvieron a 290°C. El espectrómetro de masas se operó en modo de impacto electrónico (EI) a 38 eV, y la corriente de iones fue de 600 µA. Los congéneres de PCDDs/Fs fueron determinados por monitoreo selectivo de iones (SIM) de los dos iones más intensos del grupo de iones moleculares a una resolución $R > 10,000$ (10% de valle). Las concentraciones calculadas se consideraron menores que el límite de detección si la razón de isótopos observada no estaba dentro de ±20% de la razón teórica o si el área del pico no era mayor que el umbral especificado (tres veces el ruido). El límite de detección del método de los congéneres individuales de PCDDs y PCDFs varió de 0.02 a 1.05 pg g⁻¹ en base al peso húmedo y mostró un promedio de 0.09 pg g⁻¹.

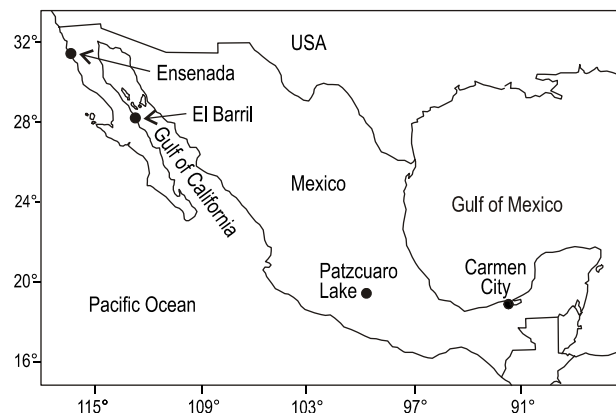


Figura 1. Áreas de muestreo de peces.

Figure 1. Fish sampling areas.

wastewater discharges, this freshwater lake presents an advanced state of eutrophication. Most nearby industry is located in Morelia, where die casting and mining are among the important activities, along with agriculture.

Ten randomly-selected organisms were analyzed from every region. Whole fish were packed in ice and taken to the laboratory. Individuals were identified to species level. Length and weight were recorded for each fish. Sex and the degree of sexual maturity were noted.

Fish samples were prepared as skin-on fillets from which scales and bones were removed. Each sample was rinsed with purified water to remove all foreign particles, wrapped in clean aluminum foil, and stored at –20°C until analyzed.

Concentrations of seventeen 2,3,7,8-substituted PCDDs and PCDFs were analyzed following method 1613 of the US Environmental Protection Agency (US EPA 1994). Portions of ~25 g wet weight of skin-on fillets were homogenized with anhydrous sodium sulfate and Soxhlet extracted with dichloromethane and hexane (1:1) for 16 h. The extract was rotary evaporated at 40°C, and an aliquot was used for the determination of fat content by gravimetry. Known amounts of ¹³C-labeled PCDDs and PCDFs (Wellington Labs, Guelph, Ontario, Canada) were added before the extraction as internal standards. The purification procedures included the use of glass-column chromatography containing multilayer silica gel (activated, acidic and basic), alumina and carbon. The concentrated extracts were analyzed using an Agilent 5890 series gas chromatography system coupled to a JEOL mass spectrometer (model JMS-700D). The gas chromatography system was equipped with a DB-5ms capillary column, 0.32 mm i.d., 0.25 µm film thickness and 60 m length (Agilent Technologies). The oven temperature was programmed as follows: initial temperature of 190°C for 1 min, 190–220°C at 5°C min⁻¹ for 15 min, 220–290°C at 7°C min⁻¹ for 7 min, and 290–300°C at 10°C min⁻¹ for 8.3 min. Injector and transfer line/ion source temperatures were held at 290°C. The mass spectrometer was operated in the electron impact mode (EI) at 38 eV, and the ion current was at 600 µA. PCDD/F congeners were determined by selective ion monitoring (SIM) at the two most intensive ions

De cada lote de muestras de tejido de pescado se extrajo y analizó un blanco de procedimiento, una muestra de precisión y recuperación continua y una muestra de material de referencia certificado (WMF-01, Wellington Labs). Las recuperaciones de los estándares internos marcados con ^{13}C variaron de 65% a 111%. Las concentraciones presentadas no han sido corregidas por tales recuperaciones. Las concentraciones del material de referencia estuvieron dentro de los valores certificados (tabla 1).

Los análisis estadísticos se realizaron con el programa Statistica versión 7.0 (StatSoft, Inc.). Puesto que las variables mostraron una distribución no normal, se usó estadística no paramétrica. Se llevaron a cabo pruebas de correlación de Spearman (r_s) para determinar las posibles relaciones entre las concentraciones de PCDDs/Fs y ciertas características físicas y biológicas como peso, longitud, sexo e índice gonádico. Se aplicó la prueba de Kruskal-Wallis para determinar las diferencias en la concentración de Σ PCDDs/Fs entre los sitios de muestreo.

Resultados

Los peces marinos presentaron mayores niveles de contenido de grasa que la especie de agua dulce. Los valores más

of the molecular ion cluster at a resolution $R > 10,000$ (10% valley). The calculated concentrations were reported as less than the limit of detection if either the observed isotope ratio was not within $\pm 20\%$ of the theoretical ratio or the peak area was not greater than the specified threshold (three times the noise). The method detection limit (MDL) of individual PCDD and PCDF congeners varied from 0.02 to 1.05 pg g^{-1} on a wet weight basis and showed a mean value of 0.09 pg g^{-1} .

A laboratory method blank, an ongoing precision and recovery sample, and a certified reference material sample (WMF-01, Wellington Labs) were extracted and analyzed in every batch of fish tissue samples. Recoveries of the ^{13}C -labeled internal standards ranged from 65% to 111%. Reported concentrations have not been corrected for the recoveries of internal standard. Concentrations of the certified reference material were within the certified values (table 1).

Statistical analyses were carried out using the Statistica program version 7.0 (StatSoft, Inc.). Since the variables showed a non-normal distribution, nonparametric statistics were used. Spearman correlation tests (r_s) were carried out to determine possible relationships between PCDD/F concentrations and physical and biological characteristics such as weight, length, sex and gonad index. The Kruskal-Wallis test was applied to investigate differences in the Σ PCDD/F concentration among sampling sites.

Results

Marine fish presented higher levels of fat content than the freshwater species. The El Barril specimens showed the highest weight, length and fat content. The samples from Ensenada and Carmen City were similar regarding these characteristics (table 2). The degree of sexual maturity and the gonad index were highly variable among individuals, even for specimens from the same site (data not shown).

Concentrations of individual congeners varied from not detected (n.d.) to 1.87 pg g^{-1} on a wet weight basis (w.w.) and from n.d. to 244.3 pg g^{-1} on a lipid weight basis (l.w.) at the four sampling sites. Total PCDD/F concentrations ranged from n.d. to 5.23 pg g^{-1} w.w. and from n.d. to 929.4 pg g^{-1} l.w. Fish from the marine regions showed a higher content of dioxins than furans, but in pike silverside from Patzcuaro Lake, furans were higher than dioxins. Mean concentrations (calculated considering all nondetected concentrations equal to zero) of Σ PCDDs/Fs considering a wet weight basis were in the following order: Patzcuaro > Carmen City > El Barril > Ensenada. Toxic equivalents (TEQs), an internationally recognized scheme to weight each congener according to its toxicity relative to the most toxic congener (2,3,7,8-TCDD), were calculated using the toxic equivalency factors reported by the World Health Organization (WHO-TEQs) (Van der Berg *et al.* 1998). The total toxic equivalents (Σ TEQs), a measurement of the total toxicity relative to 2,3,7,8-TCDD, were higher in the Patzcuaro Lake and Carmen City specimens (average of 0.3 pg g^{-1} w.w. in both cases) and lower in samples from El Barril and Ensenada (average of 0.11 and 0.04 pg g^{-1} w.w.,

Tabla 1. Valores de referencia certificados del tejido de pez de referencia WMF-01 (Wellington Labs) y las concentraciones obtenidas en este estudio.

Table 1. Certified reference values of the reference fish tissue WMF-01 (Wellington Labs) and the concentrations obtained in this study.

Compound	Certified value (pg g^{-1})	Concentration \pm SD (pg g^{-1})
2,3,7,8-TCDD	13.10 \pm 4.4	8.70 \pm 3.4
1,2,3,7,8-PeCDD	2.72 \pm 1.3	3.86 \pm 1.3
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.22 \pm 0.3	0.49 \pm 0.3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.88 \pm 0.4	0.85 \pm 0.48
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.27 \pm 0.4	0.04 \pm 0.09
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.59 \pm 0.7	0.54 \pm 0.84
OCDD	3.91 \pm 6.2	2.53 \pm 2.79
2,3,7,8-TCDF	13.10 \pm 4.9	8.70 \pm 3.2
1,2,3,7,8-PeCDF	1.53 \pm 1.4	2.45 \pm 1.05
2,3,4,7,8,-PeCDF	7.15 \pm 2.2	5.02 \pm 1.76
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.86 \pm 1.0	0.25 \pm 0.55
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.51 \pm 0.7	1.17 \pm 0.60
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.68 \pm 1.2	1.79 \pm 1.67
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.25 \pm 0.4	0.01 \pm 0.02
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.01 \pm 1.9	0.89 \pm 0.58
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.30 \pm 0.5	0.01 \pm 0.02
OCDF	1.38 \pm 2.1	1.00 \pm 1.2

Tabla 2. Especie, longitud, peso, sexo y contenido de grasa de las muestras de peces (media \pm DE).
Table 2. Species, length, weight, sex and fat content of fish samples (mean value \pm SD).

	Ensenada <i>n</i> = 10	El Barril <i>n</i> = 10	Carmen City <i>n</i> = 10	Patzcuaro Lake <i>n</i> = 10
Species	<i>Caranx caninus</i>	<i>Caranx caninus</i>	<i>Caranx hippos</i>	<i>Chirostoma estor estor</i>
Total length (cm)	68.81 \pm 2.98	100.8 \pm 3.3	59.8 \pm 2.0	19.3 \pm 1.4
Whole weight (g)	2960 \pm 293	4041 \pm 568	2427 \pm 234	53.3 \pm 11.3
Sex (M[n]/F[n])	3/7	2/8	4/6	6/4
Fat (%)	1.49 \pm 1.04	5.7 \pm 2.7	1.02 \pm 1.5	0.42 \pm 0.3

altos de peso, longitud y contenido de grasa se registraron para los peces de El Barril, mientras que los especímenes de Ensenada y Ciudad del Carmen fueron similares en cuanto a estas características (tabla 2). El grado de madurez sexual así como el índice gonádico fueron altamente variables entre individuos, aun entre especímenes del mismo sitio (datos no mostrados).

Las concentraciones de los congéneres individuales variaron desde no detectados (n.d.) hasta 1.87 pg g⁻¹ en base al peso húmedo (p.h.) y desde n.d. hasta 244.3 pg g⁻¹ en base al peso lipídico (p.l.) en los cuatro sitios de muestreo. Las concentraciones totales de PCDDs/Fs variaron de n.d. a 5.23 pg g⁻¹ p.h. y de n.d. a 929.4 pg g⁻¹ p.l. Los peces de las regiones marinas mostraron un contenido mayor de dioxinas que de furanos, mientras que en el pescado blanco de Pátzcuaro se observó lo contrario. Las concentraciones medias (calculadas considerando todas las concentraciones no detectadas iguales a cero) de Σ PCDDs/Fs en base al peso húmedo presentaron el siguiente orden: Pátzcuaro > Ciudad del Carmen > El Barril > Ensenada. Los equivalentes tóxicos (TEQs), un esquema reconocido a nivel internacional para ponderar cada congénere según su toxicidad en relación con el congénere más tóxico (2,3,7,8-TCDD), fueron calculados usando los factores de equivalencia tóxica de la Organización Mundial de la Salud (WHO-TEQs) (Van der Berg *et al.* 1998). Los equivalentes tóxicos totales (Σ TEQs), una medida de la toxicidad total en relación con el 2,3,7,8-TCDD, fueron mayores en los peces de Pátzcuaro y Ciudad del Carmen (promedio de 0.3 pg g⁻¹ p.h. en ambos casos) y menores en los especímenes de El Barril y Ensenada (promedio de 0.11 y 0.04 pg g⁻¹ p.h., respectivamente) (tabla 3). No se encontraron correlaciones significativas entre peso, longitud, sexo e índice gonádico y las concentraciones de PCDDs/Fs.

De acuerdo con la prueba de Kruskal-Wallis ($P < 0.05$), las concentraciones de Σ PCDDs/Fs en los peces de Ensenada fueron significativamente diferentes a las de los peces de Ciudad del Carmen y Pátzcuaro. Las concentraciones de El Barril, Ciudad del Carmen y Pátzcuaro no mostraron diferencias significativas (fig. 2). Se obtuvieron resultados similares usando TEQs en base al peso húmedo (datos no mostrados).

Para los sitios de muestreo de este estudio, las correlaciones de Spearman entre PCDDs/Fs y el contenido de lípidos fueron

respectively) (table 3). We did not find significant correlations between weight, length, sex and gonad index and the PCDD/F concentrations.

According to the Kruskal-Wallis test ($P < 0.05$), the Σ PCDD/F concentrations in Ensenada fish were significantly different than those from the Carmen City and Patzcuaro Lake samples. Concentrations from El Barril, Carmen City and Patzcuaro Lake did not show significant differences (fig. 2). Similar results were obtained using TEQs on a wet weight basis (not shown).

For the sampling sites of this study, Spearman correlations between PCDDs/Fs and their lipid content showed statistically significant correlations ($P < 0.05$) of $r_s = 0.72$, 0.64 and 0.66 for Ensenada, Carmen City and Patzcuaro, respectively. El Barril showed a statistically insignificant correlation ($P < 0.05$, $r_s = 0.32$), which suggests that others factors, including (but not limited to) exposure medium, uptake rate, metabolic capability and feeding strategy, may be important in determining PCDD/F concentrations.

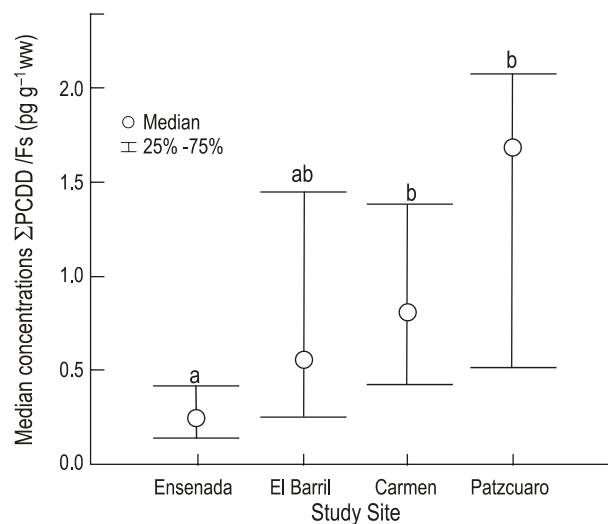


Figura 2. Concentraciones medias de Σ PCDDs/Fs en músculo de peces de cuatro regiones de México. Los sitios con letras diferentes mostraron diferencias significativas (prueba de Kruskal-Wallis, $P < 0.05$)

Figure 2. Median concentrations of Σ PCDDs/Fs in fish muscle from four localities in Mexico. Sites not sharing the same letter are significantly different (Kruskal-Wallis test, $P < 0.05$).

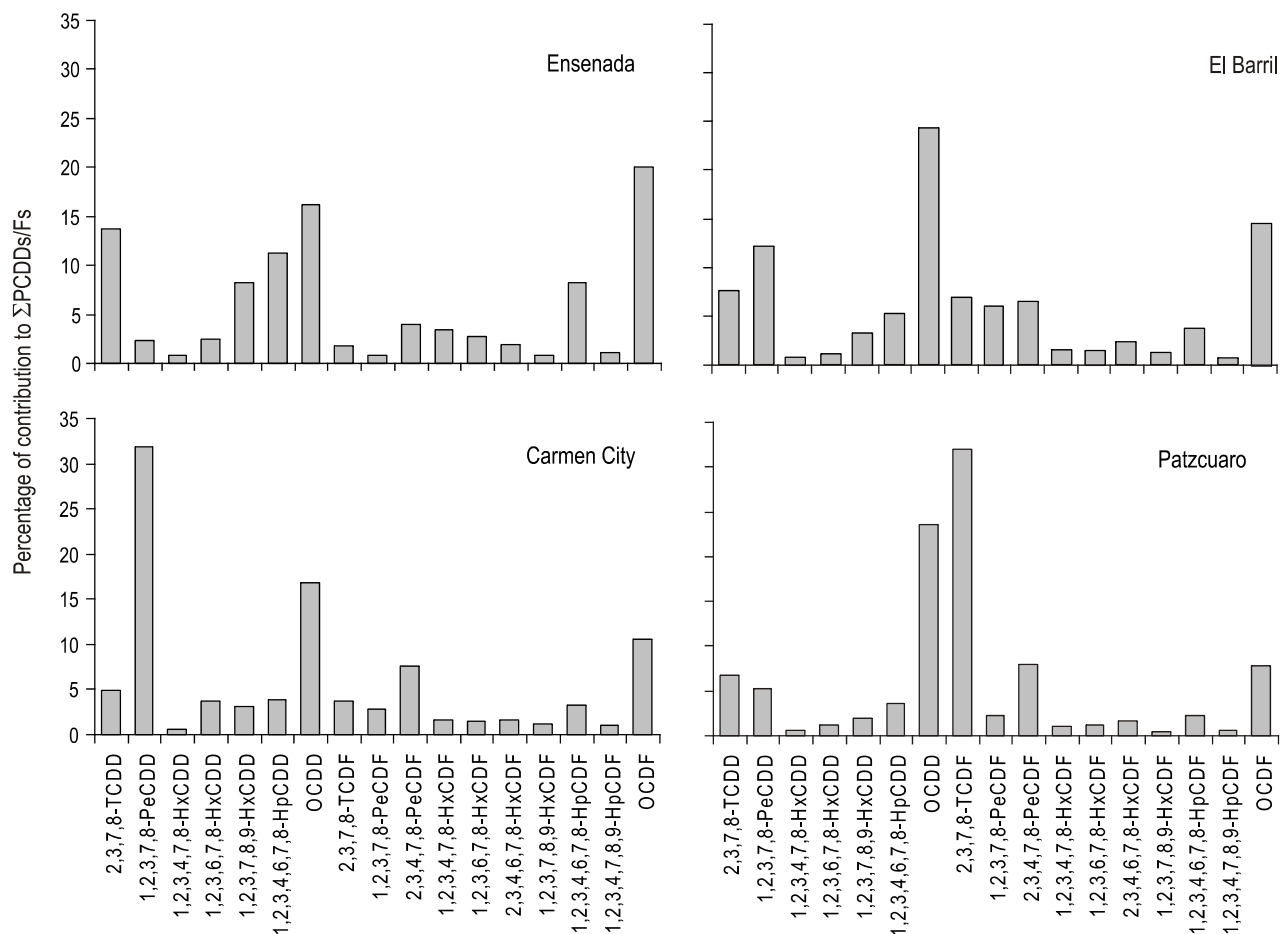


Figura 3. Perfil de los congéneres 2,3,7,8- sustituidos de PCDDs/Fs en músculo de peces.
 Figure 3. Congener profile of 2,3,7,8- substituted PCDDs/Fs in fish muscle.

estadísticamente significativas ($P < 0.05$): $r_s = 0.72$, 0.64 y 0.66 para Ensenada, Ciudad del Carmen y Pátzcuaro, respectivamente. El Barril mostró una correlación no significativa ($P < 0.05$, $r_s = 0.32$), lo que sugiere que otros factores, incluyendo (pero no limitado a) el medio de exposición, la tasa de ingestión, la capacidad metabólica y la estrategia de alimentación, pueden ser importantes en la determinación de las concentraciones de PCDDs/Fs.

Cada región mostró un perfil de congéneres particular. En los peces de Ciudad del Carmen, el congener más importante fue 1,2,3,7,8-PeCDD, mientras que en los peces de Pátzcuaro, 2,3,7,8-TCDF fue el más abundante. La OCDD y OCDF fueron los congéneres más importantes en todos los sitios de muestreo (fig. 3).

La contribución de los congéneres a los TEQs fue diferente en cada región (fig. 4). En los peces de Ensenada, el congener más tóxico, 2,3,7,8-TCDD, contribuyó 62%. En El Barril, los dos congéneres que más aportaron a los TEQs fueron 1,2,3,7,8-PeCDD (36%) y 2,3,7,8-TCDD (30%), mientras que en Ciudad del Carmen, el 1,2,3,7,8-PeCDD fue el que más contribuyó (54%). En el pescado blanco de Pátzcuaro, además del 2,3,7,8-TCDD (30%), algunos congéneres del furano (2,3,7,8-TCDF,

Every region exhibited a particular congener profile. In fish from Carmen City, 1,2,3,7,8-PeCDD was the most important

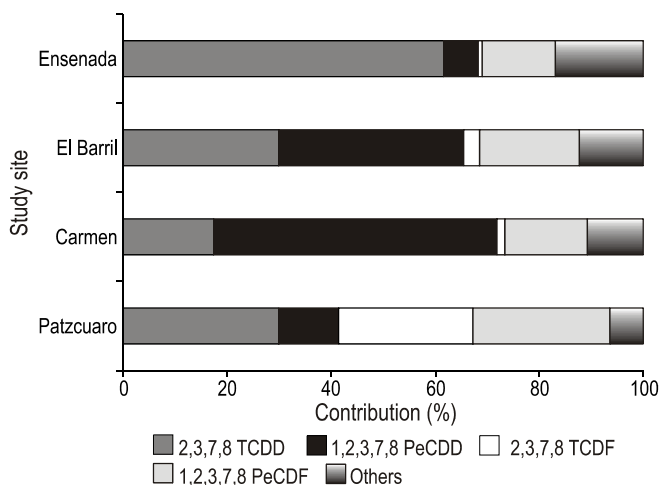


Figura 4. Porcentaje de contribución al total de los WHO-TEQs de los congéneres de PCDDs/Fs en músculo de peces de cuatro sitios en México.
 Figure 4. Percentage of contribution to the total WHO-TEQs of PCDD/F congeners in fish muscle from four localities in Mexico.

Table 3. Concentraciones (media \pm SD) de las dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDDs) y los dibenzofuranos policlorados (PCDFs), en base al peso húmedo (w.w.) y al peso lipídico (l.w.), en peces mexicanos.

Table 3. Concentrations (mean \pm SD) of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), on a wet weight (w.w.) and lipid weight (l.w.) basis, of Mexican fishes.

Compounds	Ensenada		El Barril		Carmen City		Patzcuaro Lake	
	pg g ⁻¹ w.w.	pg g ⁻¹ l.w.	pg g ⁻¹ w.w.	pg g ⁻¹ l.w.	pg g ⁻¹ w.w.	pg g ⁻¹ l.w.	pg g ⁻¹ w.w.	pg g ⁻¹ l.w.
2,3,7,8-TeCDD	0.02 \pm 0.01	3 \pm 4	0.03 \pm 0.02	0.6 \pm 0.5	0.05 \pm 0.04	2 \pm 1	0.07 \pm 0.03	22 \pm 15
1,2,3,7,8-PeCDD	0.01 \pm 0.01	0.3 \pm 0.6	0.07 \pm 0.05	1.3 \pm 0.8	0.3 \pm 0.2	18 \pm 15	0.05 \pm 0.03	14 \pm 7
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.003 \pm 0.01	0.09 \pm 0.2	0.01 \pm 0.03	0.2 \pm 0.4	0.02 \pm 0.06	0.6 \pm 1	0.01 \pm 0.02	3 \pm 5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.01 \pm 0.01	0.4 \pm 0.7	0.01 \pm 0.03	0.2 \pm 0.5	0.06 \pm 0.08	2 \pm 2	0.02 \pm 0.02	6 \pm 6
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.02 \pm 0.03	2 \pm 6	0.04 \pm 0.04	0.6 \pm 0.6	0.06 \pm 0.08	2 \pm 2	0.04 \pm 0.05	9 \pm 9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.04 \pm 0.04	3 \pm 2	0.05 \pm 0.04	0.7 \pm 0.7	0.1 \pm 0.1	2.5 \pm 2.7	0.06 \pm 0.06	19 \pm 25
OCDD	0.06 \pm 0.06	4 \pm 4	0.20 \pm 0.20	3 \pm 3	0.2 \pm 0.3	16 \pm 25	0.4 \pm 0.4	109 \pm 161
Σ PCDDs	0.15 \pm 0.09	12 \pm 11	0.40 \pm 0.30	7 \pm 5	0.8 \pm 0.8	42 \pm 39	0.6 \pm 0.5	214 \pm 118
2,3,7,8-TeCDF	0.002 \pm 0.01	0.3 \pm 0.5	0.03 \pm 0.02	0.6 \pm 0.3	0.05 \pm 0.05	1.4 \pm 1	0.6 \pm 0.7	125 \pm 95
1,2,3,7,8-PeCDF	0.002 \pm 0.01	0.2 \pm 0.3	0.04 \pm 0.03	0.6 \pm 0.5	0.05 \pm 0.08	1.7 \pm 2	0.03 \pm 0.02	7 \pm 4
2,3,4,7,8-PeCDF	0.01 \pm 0.02	0.8 \pm 1.1	0.04 \pm 0.03	0.7 \pm 0.5	0.09 \pm 0.09	5 \pm 4	0.13 \pm 0.1	28 \pm 13
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.01 \pm 0.02	0.9 \pm 1.3	0.01 \pm 0.02	0.2 \pm 0.3	0.04 \pm 0.05	1 \pm 1.5	0.01 \pm 0.01	4 \pm 5
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.01 \pm 0.01	0.7 \pm 1.0	0.01 \pm 0.01	0.2 \pm 0.2	0.03 \pm 0.05	1 \pm 1	0.02 \pm 0.01	5 \pm 5
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.01 \pm 0.01	0.5 \pm 0.7	0.02 \pm 0.02	0.3 \pm 0.3	0.03 \pm 0.06	1.2 \pm 1.7	0.02 \pm 0.01	6 \pm 5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.003 \pm 0.01	0.2 \pm 0.5	0.01 \pm 0.01	0.2 \pm 0.2	0.04 \pm 0.07	0.9 \pm 1.7	0.01 \pm 0.02	3 \pm 5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.03 \pm 0.04	2 \pm 3	0.03 \pm 0.02	0.5 \pm 0.3	0.05 \pm 0.06	3 \pm 4	0.03 \pm 0.01	8 \pm 4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.003 \pm 0.004	0.2 \pm 0.3	0.003 \pm 0.01	0.06 \pm 0.1	0.02 \pm 0.05	2 \pm 2.4	0.01 \pm 0.01	2.2 \pm 3
OCDF	0.05 \pm 0.04	4.3 \pm 4.5	0.13 \pm 0.02	2 \pm 2	0.17 \pm 0.3	11 \pm 18	0.1 \pm 0.05	27 \pm 18
Σ PCDFs	0.13 \pm 0.12	9.9 \pm 9.0	0.31 \pm 0.21	5 \pm 3	0.6 \pm 0.8	27 \pm 30	1.0 \pm 0.8	180 \pm 203
Σ PCDDs/Fs	0.30 \pm 0.20	22 \pm 14	0.70 \pm 0.50	12 \pm 8	1.4 \pm 1.5	70 \pm 68	1.6 \pm 1.1	394 \pm 242
Σ TEQ	0.04 \pm 0.02	5.0 \pm 0.02	0.11 \pm 0.07	2.0 \pm 0.07	0.3 \pm 0.2	15 \pm 9	0.3 \pm 0.2	59 \pm 22

26%, y 2,3,4,7,8-PeCDF, 26%) contribuyeron de forma importante a los TEQs.

Discusión

En la literatura sobre PCDDs/Fs en el tejido de organismos, las concentraciones se expresan con base en el peso húmedo o en el peso lipídico. Algunos autores (e.g., Gómara *et al.* 2005) presentan las concentraciones de PCDDs/Fs en base al peso húmedo para evitar las variaciones estacionales del contenido de grasa en peces, el cual puede oscilar considerablemente durante un año debido a los diferentes estados de maduración. Por otro lado, Wu *et al.* (2001) argumentaron que las comparaciones válidas entre diversas especies de peces sólo son posibles si se normalizan las concentraciones con el contenido de lípidos. No obstante, las concentraciones de contaminantes y de lípidos no siempre se correlacionan (Gutiérrez-Galindo *et al.* 1988, Amado *et al.* 2006). En el presente estudio las concentraciones de PCDDs/Fs en los peces de Ensenada, Ciudad del Carmen y Pátzcuaro se correlacionaron con el contenido de lípidos, pero no sucedió así con las concentraciones en los especímenes de El Barril. Para poder realizar comparaciones con un mayor número de trabajos, presentamos las concentraciones en base tanto al peso húmedo como al peso lipídico.

En este trabajo no se encontraron correlaciones entre las características biométricas, el sexo y la madurez sexual y las concentraciones de PCDDs/Fs. Estudios previos sobre otros compuestos organoclorados en peces han mostrado que las concentraciones residuales varían notablemente con la edad (y por tanto con la talla y el peso), generalmente bioacumulándose durante la vida (Antunes *et al.* 2001, Jacobs *et al.* 2002, Vives *et al.* 2005); sin embargo, Gutiérrez-Galindo *et al.* (1988) no encontraron esta correlación. Aunque se han documentado variaciones de los pesticidas organoclorados y los bifenilos policlorados (PCBs) en relación con el ciclo reproductivo de algunos organismos (Gutiérrez-Galindo *et al.* 1984, Hummel *et al.* 1989, Femeira y Vale 2001), esta relación no ha sido establecida para PCDDs/Fs.

En la literatura hay poca información sobre las concentraciones de PCDDs/Fs en peces individuales, ya que la mayor parte de aquella se refiere a mezclas de varios individuos o inclusive especies (Kumar *et al.* 2001, Llobet *et al.* 2003). Las concentraciones totales de PCDDs/Fs y TEQs obtenidas en este estudio, expresadas en base al peso húmedo, estuvieron por debajo o en el mismo intervalo que las encontradas para peces de otras partes del mundo, como Escocia (Jacobs *et al.* 2002), España (Bordajandi *et al.* 2003), Finlandia (Vartiainen *et al.* 1995), China (Zhang y Jiang 2005) y el Mar Báltico (Shelepchikov *et al.* 2003, Piskorska-Pliszczynska *et al.* 2004, Roots *et al.* 2004), uno de los mares más contaminados a nivel mundial (HELCOM 1996). Por otro lado, en base al peso lipídico (30–93 pg TEQ g⁻¹ p.l.) los TEQs para los especímenes de Pátzcuaro son altos en comparación con los valores registrados para el salmón del Atlántico (4.53–11.45 pg TEQ g⁻¹ p.l.) (Jacobs *et al.* 2002) y para la lisa godeya, la alosa manchada y

congener, while in Patzcuaro, 2,3,7,8-TCDF was the most abundant. The congeners OCDD and OCDF were important in all the regions studied (fig. 3).

Congener contribution to the TEQs was different in every region (fig. 4). In Ensenada fish, the most toxic congener, 2,3,7,8-TCDD, accounted for 62%. In El Barril, the two most important congeners to the TEQs were 1,2,3,7,8-PeCDD (36%) and 2,3,7,8-TCDD (30%), while in Carmen City, 1,2,3,7,8-PeCDD was the congener with the highest contribution (54%). In pike silverside from Patzcuaro, besides 2,3,7,8-TCDD (30%), some furan congeners (2,3,7,8-TCDF, 26%, and 2,3,4,7,8-PeCDF, 26%) made an important contribution to the TEQs.

Discussion

In the literature about PCDDs/Fs in organism tissue, concentrations are expressed on a wet weight or lipid weight basis. Some authors (e.g., Gómara *et al.* 2005) report PCDD/F concentrations on a wet weight basis to avoid seasonal variations of the fat content of fish species, which can vary considerably over one year due to different maturation states. On the other hand, Wu *et al.* (2001) argued that valid comparisons between different species are possible only if the concentrations are normalized by lipid content; however, pollutant concentration and lipid content are not always correlated (Gutiérrez-Galindo *et al.* 1988, Amado *et al.* 2006). In this study, PCDD/F concentrations in fish from Ensenada, Carmen City and Patzcuaro Lake did correlate with lipid content but fish from El Barril did not. In order to undertake comparisons with a larger number of studies, we report concentrations using both wet weight and lipid weight.

In this study, correlations between the biometric characteristics, sex and sexual maturity with the PCDD/F concentrations were not found. Previous studies on other organochlorine compounds in fish have shown that residue concentrations vary markedly with age (and therefore with size and weight), generally bioaccumulating through life (Antunes *et al.* 2001, Jacobs *et al.* 2002, Vives *et al.* 2005). On the other hand, Gutiérrez-Galindo *et al.* (1988) did not find this correlation. Although variations of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) in relation to the reproductive cycle of some organisms have been documented (Gutiérrez-Galindo *et al.* 1984, Hummel *et al.* 1989, Femeira and Vale 2001), this relation has not been established for PCDDs/Fs.

There are few references in the literature about PCDD/F concentrations in individual fish, because most refer to pools of several individuals or even species (Kumar *et al.* 2001, Llobet *et al.* 2003). The concentrations of total PCDDs/Fs and TEQs found in this study, expressed on a wet weight basis, were lower or in the same range compared with those reported for fish from other areas of the world, such as Scotland (Jacobs *et al.* 2002), Spain (Bordajandi *et al.* 2003), Finland (Vartiainen *et al.* 1995), China (Zhang and Jiang 2005) and the Baltic Sea (Shelepchikov *et al.* 2003, Piskorska-Pliszczynska

el lenguado (12, 22 y 18 pg TEQ g⁻¹ p.l.) de Corea del Sur (Im *et al.* 2004), pero menores o en el mismo intervalo que los valores para la carpa común (40–395 pg TEQ g⁻¹ p.l.) y la carpa cabezona (56–165 pg TEQ g⁻¹ p.l.) de un lago muy contaminado en China (Wu *et al.* 2001). No obstante, a pesar de que los peces de Pátzcuaro muestran concentraciones tan altas como las de sitios contaminados, debido a su bajo contenido de grasa, estas concentraciones en base al peso húmedo son consideradas de bajo riesgo en cuanto a sus posibles efectos en los organismos. Los peces de Pátzcuaro presentaron concentraciones de 0.06 a 0.5 pg TEQ g⁻¹, pero la US EPA (1993) estableció 50 pg TEQ g⁻¹ como la concentración más alta que probablemente cause efectos significativos en peces.

A pesar de que en México no se han desarrollado determinaciones de PCDDs/Fs en matrices ambientales, en 2002 el Instituto Nacional de Ecología (la agencia ambiental mexicana) elaboró el primer inventario de liberación de PCDDs/Fs considerando “estadísticas de actividad” que describen la escala de un determinado proceso o actividad por año, y aplicando los factores de emisión utilizados por la US EPA para cada actividad o proceso (Gutiérrez *et al.* 2002). Según este inventario, en 2000, el estado de Michoacán, donde se localiza el Lago de Pátzcuaro, contribuyó con 6.6% de la liberación total de estos organoclorados, mientras que Campeche y Tabasco, los estados en las inmediaciones de Ciudad del Carmen, contribuyeron 1.8% y 1.4%, respectivamente, y Sonora, Baja California y Baja California Sur, los estados en el noroeste de México donde se localizan El Barril y Ensenada, contribuyeron 1.8%, 0.9% y 0.4%, respectivamente. Las diferencias en el contenido de dioxinas en el tejido de peces de las diferentes regiones (prueba de Kruskal-Wallis, $P < 0.05$, fig. 2) pueden ser resultado de este patrón de liberación, aunque también es importante reconocer que el transporte atmosférico puede introducir estos compuestos en áreas que no tienen fuentes locales evidentes (Czuczwa y Hites 1984). Se requieren de más estudios y determinaciones analíticas confiables en otras matrices ambientales y biológicas de México.

Las distribuciones de las concentraciones relativas de PCDDs/Fs y los perfiles de los isómeros pueden ser explicados por el nivel trófico, así como por la duración, el grado de exposición y el potencial metabólico. En este estudio se encontró un perfil de congéneres particular para cada región, pero los congéneres OCDD y OCDF fueron relativamente importantes en todos los sitios estudiados.

La contribución potencial a la dieta humana de PCDDs y PCDFs por el pescado puede variar de acuerdo con factores tales como la frecuencia de consumo, el tamaño de la porción, la forma de cocinar y la edad del consumidor. Para estimar el posible riesgo a la salud humana por el consumo de peces mexicanos (jurel y pescado blanco), consideramos la ingesta diaria tolerable (IDT) de 1–4 pg TEQ kg⁻¹ de peso corporal establecida por la Organización Mundial de la Salud en 1998 (Van der Berg *et al.* 1998). Usando el límite superior del intervalo, esto corresponde a 240 pg día⁻¹ para un individuo de 60 kg. Considerando una porción de filete de 200 g, ningún

et al. 2004, Roots *et al.* 2004), one of the most polluted seas in the world (HELCOM 1996). On the other hand, TEQs for the Patzcuaro Lake specimens, on a lipid weight basis (30–93 pg TEQ g⁻¹ l.w.), are high compared with those for Atlantic salmon (4.53–11.45 pg TEQ g⁻¹ l.w.) (Jacobs *et al.* 2002) and mullet, gizzard and flounder (12, 22 and 18 pg TEQ g⁻¹ l.w.) from South Korea (Im *et al.* 2004), but lower or in the same range than for common carp (40–395 pg TEQ g⁻¹ l.w.) and big head (56–165 pg TEQ g⁻¹ l.w.) from a heavily polluted lake in China (Wu *et al.* 2001). Nevertheless, even though the Patzcuaro Lake specimens exhibit concentrations as high as those from sites considered polluted, because of their low fat content, these concentrations on a wet weight basis are considered of low risk regarding possible effects caused to fish. While the Patzcuaro Lake fish showed concentrations ranging from 0.06 to 0.5 pg TEQ g⁻¹, US EPA (1993) established 50 pg TEQ g⁻¹ as the highest concentration that is unlikely to cause significant effects on fish.

Although analytical determinations of PCDDs/Fs have not been done in environmental matrices in Mexico, in 2002 the Mexican environmental agency (Instituto Nacional de Ecología) elaborated its first PCDD/F release inventory considering “activity statistics” that describe the scale of a defined process or activity per year, and applying emission factors used by the US EPA for every activity or process (Gutiérrez *et al.* 2002). According to this inventory, in 2000, the state of Michoacan, where Patzcuaro Lake is located, contributed 6.6% of the total release, whereas Campeche and Tabasco, the states near Carmen City, contributed 1.8% and 1.4%, respectively, and Sonora, Baja California and Baja California Sur, the states in northwestern Mexico where El Barril and Ensenada are located, contributed 1.8%, 0.9% and 0.4%, respectively. The differences in the dioxin content in fish tissue from the different regions (Kruskal-Wallis test, $P < 0.05$, fig. 2) may be a consequence of this pattern of release, but it is also important to recognize that atmospheric transport may introduce these compounds into areas that would otherwise lack any evident local sources (Czuczwa and Hites 1984). Further research and reliable analytical determinations in other environmental and biological matrices are needed in Mexico.

The distributions of the relative concentrations of PCDDs/Fs and the isomer profiles may be explained by the trophic level as well as the duration, the extent of exposure and potential for metabolism. In this study we found a particular congener profile for every studied region, but OCDD and OCDF were relatively important congeners in all the sites.

The potential contribution to the human diet of PCDDs and PCDFs from fish may vary according to factors such as the frequency of consumption, portion size, cooking practices and age of the consumer. To estimate possible human health risk by Mexican fish consumption (jacks and pike silverside), we considered the tolerable daily intake (TDI) of 1–4 pg TEQ kg⁻¹ body weight established by WHO in 1998 (Van der Berg *et al.* 1998). Using the upper limit of the range, this corresponds to

pescado muestreado en este estudio alcanzó esta dosis. Incluso los especímenes de Pátzcuaro, que presentaron TEQs relativamente altos, no excedieron la IDT ya que el contenido de grasa del pescado blanco es muy bajo (0.21–1.1%).

Hasta donde tenemos conocimiento, éste es el primer trabajo que documenta los niveles de PCDDs/Fs en peces de México.

Agradecimientos

Este trabajo recibió apoyo financiero del CONACYT (contrato 43097) y de la UABC. Se agradece a CENAM el uso de su equipo y a A Ramírez-Valdez su ayuda en la clasificación de los peces.

Traducido al español por Christine Harris.

Referencias

- Amado J, Antunes P, Gil O, Vale C. 2006. Mobility of organochlorines in muscle of sardine (*Sardina pilchardus*) during spawning on the Portuguese coast. *Cienc. Mar.* 32(2B): 1–9.
- Antunes P, Gil O, Costa O. 2001. Accumulation pathways of PCBs in sea bass from Ria de Aveiro, Portugal. *Ecotoxicol. Environ. Restor.* 4: 39–44.
- Bordajandi LR, Gómez G, Fernández MA, Abad E, Rivera J, González MJ. 2003. Study on PCBs, PCDDs/Fs, organochlorine pesticides, heavy metals and arsenic content in freshwater fish species from the River Turia (Spain). *Chemosphere* 53: 163–171.
- Czuczwa JM, Hites, RA. 1984. Environmental fate of combustion-generated polychlorinated dioxins and furans. *Environ. Sci. Technol.* 18: 444–450.
- Femeira AM, Vale C. 2001. Seasonal and inter-annual variations of PCB and DDT contents in the oyster *Crassostrea angulata* from the Sado Estuary (Portugal). *Cienc. Mar.* 27: 255–268.
- Gómara B, Bordajandi LR, Fernández MA, Herrero L, Abad E, Abalos M, Rivera J, González MJ. 2005. Levels and trends of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/furans (PCDDs/Fs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCBs) in Spanish commercial fish and shellfish products, 1995–2003. *J. Agric. Food Chem.* 53: 8406–8413.
- Gutiérrez-Galindo EA, Flores-Muñoz G, López-Mendoza JA. 1984. DDT in the cultured oyster *Crassostrea gigas* (Thunberg) in San Quintín Bay, Baja California. *Cienc. Mar.* 10: 17–30.
- Gutiérrez-Galindo EA, Flores-Muñoz G, Villa-Andrade M, Villaescusa-Celaya JA. 1988. Organochlorine insecticides in fishes from the Mexicali Valley, Baja California, Mexico. *Cienc. Mar.* 14: 1–22.
- Gutiérrez V, García A, Rosas A, Velasco H, Gómez J, Ramos G. 2002. Informe de la situación y los conocimientos actuales sobre las principales fuentes y emisiones de dioxinas en México. Instituto Nacional de Ecología, México, 2002.
- HELCOM. 1996. Third periodic assessment of the state of the marine environment of the Baltic Sea, 1989–1993. Background document. *Balt. Sea. Environ.* 64: 1–252.
- Hummel H, UitOudeGroeneveld JP, Nieuwenhuize J, Van Liere JM, Bogaards RH, De Wolf, L. 1989. Relationship between PCB concentrations and reproduction in mussels *Mytilus edulis*. *Mar. Environ. Res.* 28: 489–493.
- Im SH, Strause KD, Giesy JP, Chang YS, Matsuda M, Wakimoto T. 2004. Concentrations and accumulation profiles of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in aquatic tissues and ambient air from South Korea. *Chemosphere* 55: 1293–1302.
- Jacobs M, Ferrario J, Byrne C. 2002. Investigation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzo-*p*-furans and selected coplanar biphenyls in Scottish farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Chemosphere* 47: 183–191.
- Jiménez B, Merino R, Rodríguez-Estrella R, Gómez G, Rivera L, González MJ, Abad E, Rivera J. 2005. Results and evaluation of the first study of organochlorine contaminants (PCDDs, PCDFs, PCBs and DDTs), heavy metals and metalloids in birds from Baja California, Mexico. *Environ. Pollut.* 133: 139–146.
- Kim JG, Kim KS, Joo CH, You JC. 2000. Exposure of PCDD/Fs via air and food in Koreans. *Organohalogen Comp.* 47: 314–317.
- Kiviranta H, Hallikainen A, Ovaskainen ML, Kumpulainen J, Vartiainen T. 2001. Dietary intakes of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in Finland. *Food Addit. Contam.* 18: 945–953.
- Kumar KS, Kannan K, Paramasivan ON, Shanmuga-Sundaram VP, Nakanishi J, Masunaga. S. 2001. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, and polychlorinated biphenyls in human tissues, meat, fish, and wildlife samples from India. *Chemosphere* 35: 3448–3455.
- Llobet JM, Domingo JL, Bocio A, Casas C, Teixidó A, Müller L. 2003. Human exposure to dioxins through the diet in Catalonia, Spain: Carcinogenic and non-carcinogenic risk. *Chemosphere* 50: 1193–1200.
- Piskorska-Pliszczynska J, Adam Grochowalski A, Wijaszka T, Kowalski B. 2004. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in muscle of South Baltic Sea fish: Preliminary study. *Bull. Vet. Inst. Pulawy* 48: 283–288.
- Roots O, Simm M, Järv L, Henkelmann B, Schramm KW. 2004. Levels of PCDD/Fs and “dioxin like” PCBs in the perch from the northeastern part of the Baltic Sea. *Organohalogen Comp.* 66: 1691–1694.
- Shelepchikov A, Kluyev N, Shenderyuk VV, Baholdina LP, Brodsky ES. 2003. Contamination of Russian Baltic fish by PCDD/F. *Organohalogen Comp.* 62: 152–156.
- Tsutsumi T, Yanagi T, Nakamura M, Kono Y, Uchibe H, Iida T, Hori T, Nakagawa R, Tobiishi K, Matsuda R, Sasaki K, Toyoda M. 2001. Update of daily intake of PCDDs, PCDFs, and dioxin-like PCBs from food in Japan. *Chemosphere* 45: 1129–1137.
- US EPA (Environmental Protection Agency) 1993. Interim report on data and methods for assessment of 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-*p*-dioxin risks to aquatic wildlife. EPA/600/R-93/055, Washington, DC.

Acknowledgements

We acknowledge the financing from CONACYT (grant 43097) and UABC. We are also deeply indebted to CENAM for the use of their equipment. Special thanks to A Ramírez-Valdez for helping with the fish classification.

- US EPA (Environmental Protection Agency). 1994. Method 1613. Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS. Office of Water Engineering and Analysis Division, Washington, DC, 89 pp.
- US EPA (Environmental Protection Agency) 1999. Fact Sheet: Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and related compounds. Update: Impact on fish advisories. EPA-823-F-99-015, Washington, DC.
- Van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld ATC, Brunström B, Cook P, Feeley M, Giesy GP, Hanberg A, Hasegawa R, Kennedy SW, Kubiak T, Larsen JC, van Leeuwen R, Liem D, Nolt C, Peterson RE, Poellinger L, Safe S, Schrenk D, Tillitt D, Tysklind M, Younes M, Wærn F, Tim Zacharewski T. 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspect.* 106: 775–792.
- Vartiainen T, Lampi P, Tolonen K, Tuomisto J. 1995. Polychlorodibenzo-*p*-dioxin and polychlorodibenzofuran concentrations in lake sediments and fish after a ground water pollution with chlorophenols. *Chemosphere* 30: 1439–1451.
- Vives I, Grimalt JO, Ventura M, Catalan J, Rosseland BO. 2005. Age dependence of the accumulation of organochlorine pollutants in brown trout (*Salmo trutta*) from a remote high mountain lake (Redó, Pyrenees). *Environ. Pollut.* 2: 343–350.
- Wu WZ, Schramm KW, Xu Y, Kettrup A. 2001. Accumulation and partition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/F) in the muscle and liver of fish. *Chemosphere* 43: 633–641.
- Zhang Q, Jiang G. 2005. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/furans and polychlorinated biphenyls in sediments and aquatic organisms from Taihu Lake, China. *Chemosphere* 61: 314–322.

*Recibido noviembre de 2006;
aceptado en abril de 2007*