

Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos, metales y metaloides en tres especies de tortugas marinas que anidan en playas mexicanas del Golfo de México

Informe Técnico, Fase II



2015

COORDINACIÓN GENERAL DE CONTAMINACIÓN Y SALUD AMBIENTAL



Coordinado por:

Coordinación General de
Adaptación al Cambio Climático

Preparado por:

Coordinación General de
Contaminación y Salud Ambiental

Periférico Sur 5000, Col. Insurgentes-
Cuicuilco, Del. Coyoacán, Ciudad de
México. C.P. 14530. Tel. +52 (55) 54246400.
Fax. +52 (55) 54245404.
<http://www.gob.mx/inecc>



Determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos, metales y metaloides en tres especies de tortugas marinas que anidan en playas mexicanas del Golfo de México
Fase II

Informe Técnico

2015

SEMARNAT
SECRETARÍA DE
MEDIO AMBIENTE
Y RECURSOS NATURALES



DIRECTORIO

Dra. María Amparo Martínez Arroyo

Directora General del INECC

Dr. J. Víctor Hugo Paramo Figueroa

Coordinador General de Contaminación y Salud Ambiental

Dr. Arturo Gavilán García

Director de Investigación para el Manejo Sustentable de las Sustancias Químicas, Productos y Residuos

ELABORACIÓN

I.Q. Luis Felipe Abreu García

Subdirector de Impactos y Manejo Sustentable de las Sustancias Químicas en el Ambiente

Biol. Alma Delia Nava Montes

Jefa de Departamento de Análisis para la Cromatografía de Líquidos

AGRADECIMIENTOS

M. en A. I. Laura Andreína Nevárez Domínguez

Jefa de Departamento de Análisis de Cromatografía de Gases

Dra. María de los Ángeles Benitez

Jefa de Departamento de Transporte y Transformación de los Contaminantes Atmosféricos

Dr. Víctor Alcántara Concepción

Jefe de Departamento de Análisis de Espectroscopia de Absorción y Emisión Atómica

I.B.I. María Luisa Vianey FLóres Gómez

Profesional Químico Instrumental de Compuestos Orgánicos

I.B.Q. Irma Galindo Flores

Profesional de Servicios Especiales Responsable de Análisis

Q.A. Víctor Hugo Ríos Baza

Profesional de Servicios Especiales Responsable de Análisis

Q.F.B. Román Ibarra Martínez

Profesional de Servicios Especiales Responsable de Análisis

COORDINACIÓN GENERAL DE ADAPTACIÓN AL CAMBIO CLIMÁTICO, INECC

Dra. Margarita Caso Chávez

Directora de Vulnerabilidad y Adaptación Ecológica, CGACC

Coordinadora del Proyecto línea base y monitoreo del Golfo de México.

Biol. Erwin Armando Martí Flores

Jefe de Departamento de Análisis Espacial de las Especies y su Hábitat para la Adaptación al Cambio Climático, CGACC

COMISIÓN NACIONAL DE ÁREAS NATURALES PROTEGIDAS, CONANP.

Lic. Blanca Mónica Zapata Nájera

Directora de la APFF Laguna Madre y Delta del Río Bravo

M. en C. Adriana Laura Sarti Martínez

Coordinadora del Programa Nacional para la Conservación de las Tortugas Marinas

Biol. Ana Barragán Rocha

Subdirectora de Especies Marinas

MVZ Héctor Hugo Acosta Sánchez, CONANP

Enlace de alto nivel de responsabilidad

COMISIÓN NACIONAL PARA EL CONOCIMIENTO Y USO DE LA BIODIVERSIDAD, CONABIO.

Dr. Edward M. Peters Recagno

Coordinador del Proyecto Línea Base y Monitoreo del Golfo de México

Ecol. Emmanuel Esquer Vizcarra

Subcoordinador del Proyecto Línea Base y Monitoreo del Golfo de México

D. R. © Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático

Periférico Sur 5000. Col Insurgentes Cuicuilco

C. P. 04530. Delegación Coyoacán, México D. F.

<http://www.inecc.gob.mx>

CONTENIDO

RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	1
MARCO TEÓRICO.....	3
Componentes del petróleo.....	3
Efectos de contaminantes en tortugas marinas.....	4
JUSTIFICACIÓN.....	10
OBJETIVO GENERAL.....	10
Objetivos particulares.....	11
METODOLOGÍA.....	11
Muestreo en campo.....	11
Análisis en laboratorio.....	15
<i>Preparación de muestras</i>	15
<i>Determinación de metales y metaloides</i>	15
<i>Determinación de mercurio</i>	16
<i>Determinación de HAP en plasma sanguíneo</i>	16
<i>Determinación de HAP en huevos y embriones de tortugas marinas</i>	16
<i>Determinación de HAP en fragmentos de petróleo intemperizado</i>	16
<i>Determinación del perfil de hidrocarburos en fragmentos de petróleo intemperizado</i>	17
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	17
HAP en tortugas marinas.....	17
Metales y metaloides en tortugas marinas.....	23
HAP en fragmentos de crudo intemperizado.....	29
CONCLUSIONES.....	30
BIBLIOGRAFÍA.....	31

RESUMEN

A raíz del derrame de petróleo ocurrido en abril del 2010, por la explosión de la plataforma “Deepwater Horizon” en el Golfo de México, el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (antes Instituto Nacional de Ecología) en coordinación con la Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas realizaron un monitoreo de sustancias tóxicas en tortugas marinas que anidan en algunas playas del Golfo de México con el fin de identificar la presencia de hidrocarburos y metales derivados del petróleo posterior a dicho accidente ambiental. Se colectaron huevos de tres especies de tortugas: tortuga lora (*Lepidochelys kempii*), tortuga verde (*Chelonia mydas*) y tortuga carey (*Eretmochelys imbricata*). Se detectó la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP): fenantreno > naftaleno > pireno > fluoranteno > fluoreno > criseno principalmente en cascarón, órganos, vitelo y huevo (yema+albumina) en las especies *Chelonia mydas* y *Lepidochelys kempii*, observándose un incremento en la concentración del 2010 al 2013 mientras que, los valores registrados para *Eretmochelys imbricata* se encontraron por debajo del límite de detección del método (LDM). Las concentraciones más elevadas de HAP detectadas en plasma de *Lepidochelys kempii* fueron: naftaleno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(a)antraceno y criseno. Las concentraciones de metales y metaloides tendieron a ser mayores en *Chelonia mydas* comparado con *Lepidochelys kempi* y *Eretmochelys imbricatta*; principalmente se observaron niveles altos de Ba, As, Cu, Al y Fe y, en menor concentración, Ni, Pb, Cr, Cd, Hg y V. Se observó una exposición reciente a algunos metales y metaloides tóxicos en sangre (Al>As>Ba>Cu>Hg) de *Lepidochelys kempii* registrándose concentraciones de Cu y Hg hasta 5 órdenes de magnitud mayores que lo reportado por Wang (2005) para la misma especie y localidad (Rancho Nuevo, Tamaulipas). Se identificaron algunos HAP característicos de petróleo crudo en fragmentos de crudo intemperizados como el naftaleno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno y benzo(a)pireno. Los niveles registrados de HAP, metales y metaloides en las tres especies de tortugas marinas son una contribución a la generación de la línea base en la porción mexicana del Golfo de México para evaluar los impactos asociados con el derrame de petróleo por la explosión de la Plataforma “Deep Water Horizon” en el Golfo de México (2010).

INTRODUCCIÓN

El derrame de petróleo de la plataforma petrolera “Deepwater Horizon” propiedad de la compañía “British Petroelum” ocurrido el 20 de abril de 2010 en la porción norte del Golfo de México; éste es el accidente ambiental más importante en su género debido al derrame de aproximadamente 5 millones de barriles de petróleo al mar (McNutt et al., 2012), aunado al vertimiento intenso de dispersantes químicos (4,200,000 litros) para contrarrestar los efectos directos del crudo sobre

las costas estadounidenses (OSAT, 2010) en un hecho sin precedentes. Por la magnitud del derrame, se presume que los efectos ambientales no se limitan al punto del derrame ni a las aguas territoriales de Estados Unidos de Norteamérica sino al ecosistema del Golfo de México, el cual es compartido con México y Cuba.

En respuesta a este accidente ambiental a partir de esa fecha, el Gobierno de México implementó un plan de acción bajo la coordinación de la Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas (CONANP) designando al Instituto Nacional de Ecología (ahora INECC) responsable del componente de monitoreo ambiental. En cumplimiento a esta encomienda, el INECC integró un grupo de trabajo conformado por investigadores de 13 instituciones académicas y gubernamentales, con el fin de realizar un trabajo conjunto a través de campañas oceanográficas y estudios ambientales particulares enfocados a realizar una caracterización ambiental de los mares y costas mexicanos del Golfo de México que permitieran establecer una línea base para evaluar los posibles efectos del derrame de petróleo de la plataforma Deepwater Horizon, o de otros impactos que se presenten a futuro incluyendo los derivados del cambio climático en el sistema compartido del Golfo de México. A la fecha, se ha generado información relevante que actualmente integra la línea base y que permitirá contrastar los impactos del petróleo y establecer el precedente para continuar con el monitoreo ambiental y con ello evaluar los impactos acumulativos y de largo plazo del derrame de petróleo en la parte mexicana del Golfo de México.

De acuerdo con información publicada por la Agencia Nacional Oceánica y Atmosférica de los Estados Unidos de Norteamérica (NOOA; por sus siglas en inglés), en fecha inmediata posterior al derrame, se registraron 535 tortugas vivas afectadas (46.72%) y 610 tortugas muertas (53.28%) de un total de 1,145 (100%) tortugas marinas encontradas, tanto en el mar como varadas en la costa, que presumiblemente sufrieron un impacto directo por el derrame. En lo referente a los posibles impactos ambientales en la porción mexicana del Golfo de México, es importante señalar que el derrame coincide geográficamente con algunos sitios de alimentación, crecimiento y rutas migratorias de las principales especies de tortugas marinas que anidan en las costas del Golfo de México y el Mar Caribe y que el derrame ocurrió justamente durante la migración de las tortugas marinas al territorio nacional durante el periodo de arribazón de la tortuga lora (*Lepidochelys kempi*, Garman, 1880) hacia las playas mexicanas, lo cual se reflejó en una fuerte disminución en la población de las tortugas en las playas del Santuario Rancho Nuevo, Tamaulipas, Mex., durante el 2010. Cabe mencionar que, todas las especies de tortugas marinas en México están catalogadas en peligro de extinción por la NOM-059- SEMARNAT-2001.

Con base en lo antes mencionado y como parte de los estudios ambientales de línea base, en el 2010 el INECC en coordinación con la CONANP, iniciaron un estudio de monitoreo de hidrocarburos, metales y metaloides derivados del petróleo en las especies de tortugas que arribaron a las playas mexicanas del Golfo de México, en las zonas de anidación, con el fin de evaluar los impactos de largo plazo del derrame en estas especies prioritarias.

El presente estudio es la integración de los resultados del monitoreo de hidrocarburos, metales y metaloides derivados posiblemente del petróleo en tres especies de tortugas marinas: tortuga lora (*Lepidochelys kempii*), tortuga verde (*Chelonia mydas*) y tortuga carey (*Eretmochelys imbricata*), que anidaron en las playas mexicanas durante el periodo 2010-2014 como parte de los estudios de conclusión de la línea base en el Golfo de México y precedente del monitoreo de largo plazo para evaluar los impactos del derrame de petróleo en especies prioritarias.

MARCO TEÓRICO

Componentes del petróleo

Los principales componentes del petróleo son los hidrocarburos, los cuales representan del 50 al 98% en relación a su composición total. El carbono (80-87%) y el hidrógeno (10-15%) son los principales elementos y los más abundantes, aunque otros como el azufre (0-10%), nitrógeno (0-1%) y el oxígeno (0-5%) están presentes en cantidades menores, ya sea en su forma elemental o bien como constituyentes heterocíclicos y grupos funcionales. Contiene también algunos metales traza como son: vanadio, níquel, hierro, aluminio y cobre, cuya concentración depende del tipo de crudo y la región de procedencia. El vanadio y el níquel son los elementos metálicos más abundantes en el petróleo y, en ocasiones, alcanzan concentraciones hasta de mil partes por millón (1000 ppm), pueden estar presentes ya sea como metales libres o bien formando complejos en los núcleos de las porfirinas. El petróleo crudo tiene más de 17,000 compuestos orgánicos con características propias de volatilidad, densidad, solubilidad en agua y diferentes grados de toxicidad para organismos marinos y humanos. Los compuestos orgánicos volátiles (COV), hexano, heptano, octano, nonano, benceno, tolueno, etilbenceno y xileno comprenden aproximadamente el 15% de la composición del petróleo crudo (Summarco, P. W. et al, 2013).

Los HAP pueden estar presentes en algunos crudos de petróleo en diferentes porcentajes. Un crudo típico puede contener de 0.2 a más del 7% del total de HAP con 4 a 6 anillos presentes en concentraciones bajas o traza, tales como naftaleno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno y dibenzo(a,h)antraceno, clasificados por la Agencia Internacional para la Investigación en Cáncer (IARC) como posibles cancerígenos en 1989, además de otros compuestos asociados al derrame o generados durante el proceso de intemperización, los cuales se consideran para la estimación de la toxicidad bajo ciertas condiciones ambientales. Esto supone un riesgo para el hombre y la vida silvestre (Martínez-Gómez, A.D., et al., 2010). Sin embargo, no es el caso para el crudo de petróleo MC-252, en el cual el porcentaje de HAP es relativamente bajo y la cantidad decrece tanto en la superficie como en aquél crudo que llega a la línea de costa. Estos compuestos comprenden más del 10% de los compuestos de petróleo crudo y proporcionan una idea de la distribución general de los

hidrocarburos de petróleo en el ambiente asociada a derrames (Vinas, et al., 2010 en Summarco, P. W. et al, 2013). Existe una controversia con respecto a los niveles de concentración de HAP provenientes del Deep Water Horizon, algunos autores (Gohlke, et al., 2011) señalan que los niveles provenientes del DWH están por debajo de los reportados en otros derrames, mientras que otros autores (Kaltofen, 2012) atribuyen los niveles bajos al uso del dispersante Corexit (Summarco, P. W. et al, 2013).

La contaminación marina, por petróleo crudo o sus derivados, puede causar impactos cuando son liberados estos compuestos al ambiente marino, ya sea por alguna contingencia ambiental o descargas periódicas. Tal contaminación supone un riesgo para la vida marina y ambientes costeros donde ocurren con mayor frecuencia los derrames, especialmente cercanos a las zonas petroleras. Procesos como la biodegradación, bioacumulación y biomagnificación determinan la biodisponibilidad y el potencial tóxico de los HAP y otros compuestos derivados del petróleo en el ambiente (Martínez-Gómez, A.D., et al., 2010).

Los HAP de más alto peso molecular se depositan en los sedimentos y permanecen por años, lo que les confiere su toxicidad y persistencia (Summarco, P. W. et al, 2013), son menos solubles en agua que los de menor peso molecular (dos o tres anillos aromáticos) y tienden a unirse con partículas y/o biopartículas (algas, heces fecales, hollín), así como disolverse en compuestos orgánicos, lo cual resulta en una baja degradabilidad y consecuentemente un alto potencial de bioacumulación en las cadenas alimenticias pelágicas y su acumulación en sedimentos (Martínez-Gómez, A.D., et al., 2010). La bioacumulación de los HAP en los organismos puede ocasionar efectos subletales aún en organismos que aparentemente no han estado en contacto con el petróleo (Summarco, P. W. et al, 2013) y la exposición crónica a hidrocarburos del petróleo puede tener efectos en la alimentación, crecimiento y reproducción de los organismos, y causar daños irreversibles en los tejidos de éstos (Martínez-Gómez, A.D., et al., 2010).

Efectos de contaminantes en tortugas marinas

La respuesta de algunos grupos biológicos como los reptiles y los anfibios a la exposición por petróleo ha sido poco estudiada. Los efectos de los HAP en el desarrollo y la sobrevivencia de embriones de las tortugas marinas varían, tal es el caso de los resultados obtenidos por Alam, S.K. and M.S. Brim, (2000), quien reporta una variación en las concentraciones de HAP (1,2,5,6-dibenzoantraceno, 1-metil naftaleno, C1-naftaleno y naftaleno) y de otros contaminantes como metales, bifenilos policlorados y compuestos organoclorados en sitios de anidación de la tortuga caguama (*Caretta caretta*) al noreste de Florida, EUA y señala que, de acuerdo a la literatura, los efectos en los huevos de tortugas marinas que han estado expuestos a residuos de petróleo en las playas aún después de un año de ocurrido algún derrame son escasos. Sin embargo, no es así para aquellos huevos de los nidos que han estado en contacto directo con arenas contaminadas con petróleo crudo fresco (nido cubierto con arenas), en cuyo caso se ha observado que causa

una extensiva mortalidad durante la incubación de los mismos, además de otros efectos adversos en la respiración, piel, composición y química sanguínea, y alteración en las funciones de las glándulas salivales concluyendo que los organismos de esta especie en dicha región han estado expuestos a una mezcla de contaminantes que pueden causar efectos tóxicos.

Particularmente en el caso de tortugas marinas y mamíferos, el grado de toxicidad está en función de los componentes del petróleo debido a que contienen, además de diferentes hidrocarburos, sulfuro, oxígeno, nitrógeno y metales pesados. También depende de los componentes del crudo y de su grado de refinamiento, y las principales vías de exposición a los contaminantes: inhalatoria, gastrointestinal y contacto directo con piel y mucosas (Haroun, R., 2012). Para el caso de los HAP, se han reportado algunos efectos agudos en organismos acuáticos en un rango de concentración de 0.2 a 10 $\mu\text{g/g}$, así como respuestas subletales entre 0.005 y 0.01 $\mu\text{g/g}$ (Alam, S.K. and M.S. Brim, 2000).

Las tortugas marinas han sido consideradas como organismos indicadores del estado de salud de los ecosistemas marinos y han sido objeto de estudio para desarrollar estrategias de conservación y programas de protección de estas especies prioritarias, las cuales poseen características propias como longevidad, posición trófica y movilidad, lo que permite una integración en el organismo de contaminantes procedentes de diversas áreas (Haruya, S and H. Ichihashi, 1995, Paéz-Osuna, et al., 2010, Camacho, M. et al., 2014). Asimismo, han sido objeto de estudios de medición de sustancias tóxicas como bifenilos policlorados (BPC), contaminantes orgánicos persistentes (COP), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), metales y metaloides, tanto elementales como tóxicos, en diferentes matrices biológicas (huevos, tejido hepático, riñón, plasma, caparazón, sistema reproductivo, músculo). Camacho, M., et al. (2012) en un estudio de evaluación de COP en plasma de tortugas caguama (*Caretta caretta*) concluye que la toma de muestras de sangre en tortugas marinas vivas es una matriz biológica adecuada para estudios de monitoreo de COP incluyendo HAP. El mismo autor en el 2014 realizó una comparación de los niveles de concentración de HAP en dos especies de tortugas *Chelonia mydas* y *Eretmochelis imbricata* y concluyó que los compuestos más frecuentes en ambas especies fueron el antraceno, naphthaleno, fenantreno y pireno, con el 90% del total de los HAP analizados, correspondientes a hidrocarburos de bajo peso molecular mientras que en antraceno y fenantreno se registraron las concentraciones más altas en las dos especies, resaltando la frecuencia y el promedio más elevados en la tortuga verde (*Chelonia mydas*). Los HAP de bajo peso molecular (di y tri ciclos) fueron los más frecuentes detectados en las dos especies, similar a lo reportado por el mismo autor en la tortuga caguama, *Caretta caretta* (Camacho, M., 2012), lo cual sugiere un origen petrogénico más que de una posible fuente urbana (Camacho, et al., 2014).

La entrada de contaminantes a los organismos marinos es principalmente por ingesta y el grado de bioacumulación depende del nivel trófico en que se encuentre dicha especie. De acuerdo con Camacho, M. et al., (2014), la causa de encontrar concentraciones altas de HAP en las dos

especies de tortugas (verde y carey) se debe a la acumulación de éstos en los alimentos y a la baja capacidad metabólica que tienen estos organismos. Se ha reportado que algunas especies metabolizan de manera eficiente los HAP (compuestos lipofílicos) en el hígado por lo que el proceso de biomagnificación no ocurre en especies como las tortugas marinas, lo cual supone que es bajo el porcentaje de bioacumulación de estos contaminantes (Camacho, M. et al, 2012). Esto es similar a lo reportado en estudios a nivel mundial en otras especies, lo cual indica la alta presencia de estos contaminantes en ecosistemas marinos.

Las tortugas marinas han sido afectadas por diversos contaminantes marinos como alquitranes, metales pesados, compuestos organoclorados y escombros (Storelli, M.M. and G.O. Marcotrigiano, 2003). Los metales y los metaloides son elementos químicos que se encuentran en la naturaleza y están sujetos a los ciclos biogeoquímicos, los cuales determinan su presencia y concentración en los diferentes compartimentos ambientales: suelos, sedimentos, aguas subterráneas y superficiales, aire y biota. Sin embargo, las actividades antropogénicas pueden contribuir a incrementar estas concentraciones en el ambiente, su persistencia en el mismo depende de la condición del elemento químico y de las características del compuesto químico del que forme parte, lo cual determina su movilidad ambiental y biodisponibilidad (Moreno, M.D., 2003). De acuerdo con Carneiro da Silva (2014), la entrada de metales a los ambientes marinos es consecuencia de procesos naturales como la erosión y la lixiviación, y su disponibilidad se ve influenciada por el crecimiento urbano e industrial.

Las principales vías por las cuales los metales pueden ingresar a los organismos son: ingestión, inhalación y/o absorción; por ejemplo, pueden entrar a los organismos marinos por alimento o toma de agua ingresando al torrente sanguíneo, moviéndose primeramente hacia el hígado y bioacumularse a través del tiempo causando efectos subletales o letales e ir gradualmente a otros tejidos en otros órganos como los reproductivos, a menos que sean eliminados vía excreción (tracto digestivo o glándulas salivales; las hembras pueden excretar vía los huevos producto de lo que consumen) o desintoxicación (Salim, H., 2007). Sin embargo, el mismo autor coincide con otros autores (Camacho, M., 2012 y 2014) en que el tipo de dieta de las tortugas marinas es la principal causa de la bioacumulación de metales en estos organismos. La tortuga verde *Chelonia mydas* consume, entre otras cosas dependiendo de la región donde habitan, algas y pastos marinos, mismos que acumulan metales en sus tejidos (Talavera-Saenz, 2007) mientras que, la tortuga carey *Eretmochelis imbricata* se alimenta de esponjas, ambas especies en su primera etapa de vida son pelágicas y omnívoras, de juveniles son bentónicas y comienzan hábitos herbívoros (Camacho, M., 2014; Yasumi, A., 2001).

Los elementos metálicos más estudiados en este tipo de organismos son: Cd, Cu, Pb, Hg (total), Fe y Ni (D'Illo, 2011). Los vertebrados expuestos a metales pesados y pesticidas pueden tener efectos neurológicos, reproductivos, gastrointestinales, respiratorios, inmunológicos, hepáticos, renales y dérmicos (Innis, Ch, et al., 2008). Los metales pesados y los metaloides no se biodregradan fácilmente mediante las rutas metabólicas bacterianas por lo que tienden a

biomagnificarse a través de la red alimenticia. Como resultado, las especies de los niveles tróficos altos están en riesgo de ser expuestas a niveles altos de contaminantes. Los elementos esenciales pueden ser tóxicos a la biota si sobrepasan ciertos umbrales de exposición y pueden causar efectos en la salud de los organismos que se encuentran en el último nivel de la cadena alimenticia, tal es el caso de las tortugas caguama (*Caretta caretta*), las cuales tienden a acumular estos elementos (Camacho, M. et al., 2013). Existe evidencia de que los huevos y las crías son capaces de acumular metales que provienen del ambiente como Mn, Co, Cu y Zn, los cuales son esenciales para la vida y juegan un papel importante en el metabolismo (Salim, H., 2007).

Se conoce que, en ciertas concentraciones, los metales como el Cr, Cu, Fe y Ni juegan un papel esencial en el metabolismo y crecimiento de las tortugas marinas, particularmente el Cu y Fe tienen funciones en el transporte de oxígeno, producción de energía y actividad enzimática (Alam, S.K. and M.S. Brim, 2000). Algunos elementos esenciales (Cu, Fe, Mn y Zn) y pequeñas cantidades de elementos tóxicos (As, Cd, Hg y Pb) pueden ser transferidos de la tortuga madre a los huevos y embriones (Kaska, Y. et al, 2004, Páez-Osuna, et al, 2010, Storelli, M.M. and G.O. Marcotrigiano, 2003; Ehsanpour, M. et al., 2014). Ciertos metales como el Cu, Cd y Hg pueden bioacumularse en los tejidos y causar daño al organismo, el Cd se acumula por más tiempo en los riñones debido a sus enlaces con las metalotioneínas, el Cu tiende a acumularse en el hígado (Andreani, G., 2008; Carneiro da Silva, et al, 2014), mientras que el Hg en el caparazón y también en el hígado (Golet, W. J. and T.A. Haines, 2001).

La toxicidad de los metales puede potenciarse una vez que se integra en el organismo por ejemplo, se sabe que el Hg tiene efectos neurotóxicos, hepatotóxicos y nefrotóxicos, lo que puede producir alteraciones en el crecimiento, el desarrollo y en la inmunomodulación. Esto se debe a que, en el sistema acuático, el Hg inorgánico es transformado por la actividad microbiológica a un mercurio más tóxico y más biodisponible que es el metilmercurio, una potente neurotoxina con fuerte tendencia a biomagnificarse en las cadenas tróficas acuáticas (Kampalath, R., et al, 2006).

Como se mencionó, el uso de organismos bioindicadores de la contaminación ambiental se ha incrementado en el transcurso del tiempo debido a que tienden a acumular diversos contaminantes, entre ellos metales traza y pesticidas durante su largo periodo de vida >50 años. De acuerdo con Yasumi, A. (2001), se observan tendencias de acumulación de ciertos metales entre diferentes especies. Las concentraciones de V, Cr, Cu, Zr, Ag, Cd, Ba y Pb tienden a ser mayores en las tortugas verdes (*Chelonia mydas*) comparado con las registradas en la tortuga carey (*Eretmochelys imbricata*), lo contrario para los metales Mn, Co, Se, Mo y Hg, y lo atribuye a los hábitos alimenticios. Asimismo, se reporta en la literatura concentraciones elevadas de Cd en *Chelonia mydas* (Carneiro da Silva, et al., 2014; Talavera-Saenz, et al., 2007) comparado con otros autores. El riñón es uno de los principales sitios de acumulación del Cd y la presencia de metalotioneínas inhibe el potencial de efecto tóxico de este elemento y otros metales, el cual es

uno de los metales más tóxicos en el ambiente debido a su embriotoxicidad y teratogenicidad. El Zn y el Cu son elementos esenciales que participan en las funciones metabólicas de los organismos (Ehsanpour, M. et al., 2014; Carneiro da Silva, et al., 2014) y se han reportado concentraciones altas de Cu en hígado y bajas en riñón, así como concentraciones altas de Zn en riñón comparado con hígado y músculo en esta especie (Carneiro da Silva, et al., 2014).

En un estudio comparativo de análisis de las concentraciones de metales en tortugas verdes que habitan en la Bahía Magdalena en la Península de Baja California realizado por Talavera-Saenz, et al (2007) se concluye que, el promedio de concentraciones de Cd, Zn y Ni en riñones es alto comparado con lo reportado en la misma especie en otras regiones del mundo basado en los contenidos estomacales, atribuyendo dichos resultados al tipo de alimentación de las tortugas marinas, lo cual coincide con lo reportado por Storelli, M.M. and G.O. Marcotrigiano (2003), quien señala que la principal fuente de metales en tortugas marinas es la alimentación y las concentraciones de metales son más elevadas en las tortugas carnívoras que en las herbívoras (*Chelonia mydas*; Hg en hígado, Cd en riñón y páncreas, As en músculo, y Hg, Cu, Zn y Fe más alto en yema que en clara). Los cefalópodos y las medusas tienen concentraciones considerables de Cd por lo que si la ingesta de estos organismos es alta entonces las tortugas marinas omnívoras pueden estar expuestas a este elemento. Los resultados obtenidos en este estudio realizado por Camacho, M. (2014) indican que los elementos inorgánicos (Ni, Cd, Hg y Pb) son menores en tortugas verdes de Japón pero más altos que los reportados en tortugas carey en Australia.

Se conoce poco acerca de la presencia de Pb en tortugas marinas en México. Algunos autores señalan que la exposición al Pb y otros metales pesados tienen efectos en las tortugas marinas durante la eclosión y el desarrollo; es causa de mortalidad y afecta la función tiroidea y reproducción tardía, un ejemplo de ello es la presencia de niveles altos de Pb en huevos infértiles de *Chelonia mydas* (Paéz-Osuna, et al., 2010). El Pb se acumula principalmente en el riñón y en el hígado en la tortuga verde (Talavera-Saenz, et al., 2007 y Carneiro da Silva, et al., 2014). Pocos estudios reportan metales traza en sangre y huevos de tortugas varadas, la yema es un componente importante en la acumulación de metales pesados en tortugas marinas (Haruya, S. and H. Ichihashi, 1995). Existen diferencias en los niveles de metales reportados en huevos de tortuga y de aves debido a factores como rutas de incorporación, eficiencia en la asimilación, tiempo de almacenamiento y capacidad de eliminación (Paéz-Osuna, et al., 2010).

De acuerdo con Haruya-Sakai (2000), la mayoría de los metales (Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Ni, Cd, Co y Hg) están presentes en músculo, hígado, hueso y caparazón en tortugas marinas de las especies *Chelonia mydas* y *Caretta caretta*. Los resultados de ese estudio comprueban que las concentraciones más altas se registraron en el hígado, riñón y hueso mientras que, las más bajas en cerebro y músculo. Las concentraciones más altas de Mn, Zn y Hg se acumularon en el caparazón, lo que de acuerdo con otros autores (Storelli, M.M. and G.O. Marcotrigiano, 2003) el incremento de los niveles de metales en el caparazón pueden dar una idea de la carga de metales

en el cuerpo de las tortugas marinas y, Zn en tejidos grasos. Cabe mencionar que, las concentraciones de metales pesados en las dos especies fueron menores en huevos que en hígado y riñón, y sugiere que el Cu se acumula más en el hígado. Asimismo, señala que la presencia de plásticos, alquitranes, metales pesados y compuestos organoclorados juegan un papel importante en la disminución de las poblaciones de las tortugas marinas y que el análisis de metales en las yemas puede ser usado para predecir las concentraciones en las hembras que anidaron, lo cual coincide con lo publicado por Storelli, M.M. and G.O. Marcotrigiano (2003), quien reporta concentraciones altas de Zn, Fe y Sr, y niveles bajos de Hg, Cd y Pb en huevos de *Chelonia mydas*, señalando además que el Zn y Fe son elementos esenciales en el desarrollo embrionario y con Lam, J et al (2006) quien reporta, en la misma especie, concentraciones elevadas de metales en yema comparados con clara y cascarón, además encuentra que existe una correlación entre las concentraciones de Ag, Se, Zn, Hg y Pb en cascarón con los niveles del contenido de huevo (yema y clara).

Otros autores han coincidido en el uso de la sangre para medir concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos y metales, entre otras sustancias tóxicas en tortugas marinas, para obtener una línea base de estas sustancias en las especies marinas (Kazuyuki, S. et al, 2012), considerando que la sangre es un medio de intercambio y transporte de sustancias entre los tejidos de los organismos, además de que la toma de muestra es relativamente sencilla y sin daño a los especímenes. De acuerdo con Ley-Quiñones, A. et al, (2013), los procesos de absorción, acumulación y circulación de metales en tortugas marinas pueden ser relacionados con su biodisponibilidad y toxicidad potencial que puede ser observado en la sangre, razón por la cual estos organismos pueden ser usados como centinelas para evaluar la salud de los ecosistemas marinos. El Zn es un elemento involucrado en varios procesos metabólicos, específicamente los relacionados con el sistema inmunológico, el Cu es un elemento esencial que participa en la formación de la hemoglobina y fundamental en el desarrollo y mantenimiento de huesos, tendones, tejido conectivo y sistema vascular. Asimismo, existe una fuerte correlación de Cd, Zn y Cu entre los tejidos hepático y renal durante la producción de metaloteonina y poca afinidad por el Ni en los vertebrados marinos incluidas las tortugas. Las concentraciones de metales y selenio reportadas por este autor son mayores que las reportadas en otros estudios para la misma especie *Chelonia mydas* excepto el Cu.

Kazuyuki, S, et al. (2012) encontró diferencias en las concentraciones de metales presentes en tres especies de tortugas marinas (*Eretmochelis imbricata*, *Chelonia mydas* y *Caretta caretta*), registrando altas concentraciones de As y Pb, y lo atribuye al tipo de alimentación como se mencionó. Las tortugas verdes son omnívoras en su primera etapa inmadura de organismos pelágicos y se convierten en herbívoras cuando crecen y entran al ambiente bentónico a consumir pastos marinos mientras que, las tortugas caguamas son carnívoras y se alimentan de zooplancton, cangrejos, moluscos, camarones y medusas, los cuales contienen grandes cantidades de As, S y P, lo cual coincide con lo reportado por Ehsanpour, M. et al., (2014), quien señala que la acumulación de metales en tortugas marinas (*Eretmochelys imbricata*) se debe

principalmente a la entrada de contaminantes orgánicos e inorgánicos a través del alimento, sedimentos y agua, y reporta bajas concentraciones de metales en sangre lo que supone que esta especie se alimenta principalmente de organismos de los niveles tróficos bajos.

JUSTIFICACIÓN

En México se distribuyen seis de las siete especies de tortugas marinas que existen en la actualidad en el mundo. Todas estas especies catalogadas “en peligro de extinción” por la NOM-059-SEMARNAT-2001. Entre éstas resaltan, por su distribución en el Golfo de México, la tortuga lora (*Lepidochelys kempi*), endémica del Golfo de México, la cual se distribuye en Tamaulipas y Veracruz con anidaciones esporádicas en la Península de Yucatán; la tortuga Carey (*Eretmochelys imbricata*) que se encuentra con mayor abundancia en la Península de Yucatán y tiene presencia esporádica en las costas del Pacífico, y la tortuga verde (*Chelonia mydas*) con distribución en ambos litorales del país.

Las tortugas marinas son especies migratorias, por lo cual han sido consideradas por varios autores como organismos bioindicadores. El derrame de petróleo, de la plataforma Deep Water Horizon, ocurrió justo en la temporada en la cual la población de la tortuga *Lepidochelys kempii* migra, de las zonas de alimentación localizadas en el litoral de la porción norte del Golfo de México perteneciente a los Estados Unidos de Norteamérica, hacia las zonas de anidación en el litoral mexicano del Golfo de México, específicamente en las playas del Santuario de Rancho Nuevo, Tamps., razón por la cual se decidió monitorear la presencia de hidrocarburos y metales derivados del petróleo en las tortugas marinas que llegan a las costas de México para contribuir a la generación de datos sobre las concentraciones de estos contaminantes presentes en las tortugas marinas y evaluar los posibles impactos de largo plazo en estas especies prioritaria para el país.

OBJETIVO GENERAL

Determinar la presencia de hidrocarburos, metales y metaloides derivados del petróleo en tres especies de tortugas marinas que anidan en las playas mexicanas del Golfo de México, la cual puede ser consecuencia del derrame de petróleo, ocurrido en abril del 2010, por la explosión de la plataforma “Deepwater Horizon” en el Golfo de México para evaluar su impacto en especies prioritarias que habitan el ecosistema compartido entre México y Estados Unidos de Norteamérica.

Objetivos particulares

- Determinar las concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos, metales y metaloides en huevos y embriones de tortugas marinas de las especies *Chelonia myda*, *Eretmochelys imbricata* y *Lepidochelys kempii* que anidaron en las playas mexicanas del Golfo de México durante el periodo 2010-2014.
- Determinar las concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos, metales y metaloides en sangre de la población de tortuga *Lepidochelys kempii* que anidó en las playas de Rancho Nuevo, Tamps., durante la temporada de arribazón del 2014.
- Determinar el perfil de hidrocarburos totales en fragmentos de crudo semisólido intemperizado que llegaron a las playas de Rancho Nuevo, Tamaulipas en agosto del 2012 con el fin de comparar, a futuro, los resultados obtenidos en este estudio con la huella molecular del pozo Macondo.

METODOLOGÍA

Muestreo en campo

El INECC y la CONANP realizaron conjuntamente un total de 11 muestreos puntuales durante las temporadas de arribazón de las tortugas marinas de las especies *Lepidochelys kempii*, *Chelonia mydas* y *Eretmochelys imbricata* que llegaron a anidar a las playas mexicanas del Golfo de México en los estados de Tamaulipas, Campeche y Yucatán durante el periodo 2010-2014 (Figura 1).

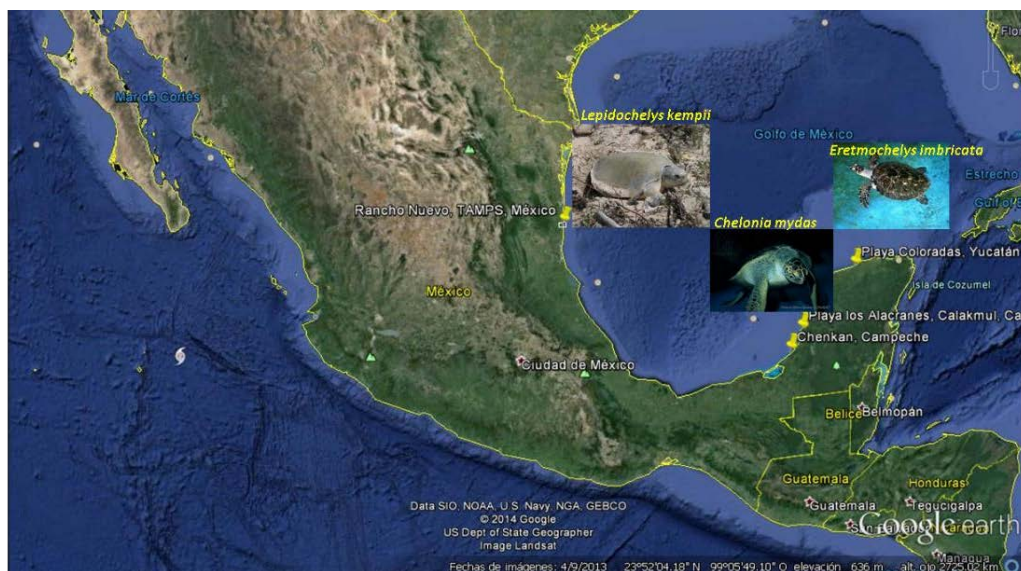


Figura 1.- Sitios de muestreo de tortugas marinas

Los primeros dos años (2010-2011) se realizó la colecta de muestras en las playas donde la CONANP tenía registros de la llegada de tortugas marinas en el Golfo de México (Yucatán, Campeche y Tamaulipas), los siguientes años (2012-2014) se tomaron muestras exclusivamente en el Santuario Rancho Nuevo, Tamps., lugar de anidación de la tortuga Lora (Tabla 1).

Las matrices biológicas seleccionadas fueron: huevos colectados directamente de los nidos durante el desove y, en algunos casos, colectados en los nidos de los corrales, embriones recién eclosionados con cascarón que nacieron muertos, tortugas recién nacidas y crías muertas y en el 2014 se incluyó la toma de muestra de sangre exclusivamente de las hembras que llegaron a desovar al Santuario Rancho Nuevo, Tamps.

Tabla 1 Fechas de muestreo en playas mexicanas del Golfo de México durante el periodo 2010-2014

	FECHA DE MUESTREO	LUGAR DE MUESTREO	NOMBRE CIENTÍFICO	MATRIZ BIOLÓGICA
2010	27 y 28 de octubre	Playa Alacranes, Yucatán	<i>Chelonia mydas</i>	Huevos
	Del 31 de octubre al 1° de noviembre	Playa Coloradas, Yucatán	<i>Chelonia mydas</i>	Huevos
	29 de octubre	Playa Chenkan, Campeche	<i>Eretmochelis imbricata</i>	Huevos
	16-17 agosto de 2010	Rancho Nuevo, Tamps.	<i>Lepidochelys kempii</i>	Crías muertas
2011	28 de junio 26 de julio	Rancho Nuevo, Tamps.	<i>Lepidochelys kempii</i>	Embriones muertos recién eclosionados con cascarón
	15 de agosto	Rancho Nuevo, Tamps.	<i>Chelonia mydas</i>	Embriones muertos recién eclosionados con cascarón
	Del 14 al 17 de septiembre de 2011	Playa Chenkan, Campeche	<i>Eretmochelis imbricata</i>	Huevos
2012	28 de septiembre del 2012	Rancho Nuevo, Tamps.	<i>Chelonia mydas</i>	Tortugas recién nacidas muertas
	05 de octubre del 2012	Rancho Nuevo, Tamps.	<i>Chelonia mydas</i>	Tortugas recién nacidas muertas
2013	8 y 9 de junio del 2013	Rancho Nuevo, Tamps.	<i>Lepidochelys kempii</i>	Huevos
2014	26 abril al 7 de junio de 2014	Rancho Nuevo, Tamps.	<i>Lepidochelys kempii</i>	Huevos y Sangre

El diseño de los muestreos se realizó de manera conjunta entre el INECC y la CONANP previa obtención de las licencias de colecta No. SGPA/DGVS/04792/13 y No.

SGPA/DGVS/05144/14, de fechas 13 de junio de 2013 y 6 de junio de 2014 respectivamente, emitidas por la Subsecretaría de Gestión y Protección al Ambiente perteneciente a la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). Con base en ello, se colectaron dos huevos de tortuga por nido, un máximo de 30 nidos para obtener 60 huevos por arribazón respetando lo autorizado en las licencias de colecta. En el caso de que la temporada de anidación estuviera avanzada, se colectaron huevos no eclosionados (embriones) encontrados durante la revisión de los nidos emergidos, y crías muertas, como medida preventiva para evitar afectar a la población de tortugas marinas clasificadas como especies prioritarias bajo estado de conservación por la normatividad mexicana e internacional.

La colecta de muestras se realizó con base en el procedimiento interno INECC/PT-18-1 Procedimiento de muestreo de embriones, huevos y sangre de tortugas, y Formato F-PTA 19-01-07 Cadena de custodia de las muestras. Los huevos y embriones de tortuga se colectaron con guantes de nitrilo para evitar el contacto directo con las mismas y se colocaron dentro de recipientes de vidrio herméticos, y envueltos con aluminio para protegerlos de la luz, un frasco para cada huevo o huevos del mismo nido, de tal forma que se asegurara su integridad (Figura 2). Se mantuvieron a temperatura baja, no más de 4°C, dentro de hieleras con gel refrigerante durante la colecta y el traslado a los laboratorios del INECC. Posteriormente se conservaron a la misma temperatura en el cuarto frío hasta su análisis.



Figura 2.- Colecta de huevos de tortuga Lora

En el caso de las tortugas adultas varadas muertas (cadáveres frescos) se tomaron muestras de tejido muscular e hígado con el fin de medir la presencia de metales, metaloides y HAP directamente en hembras adultas. Los órganos se colocaron en bolsas de plástico con cierre

hermético y se conservaron a una temperatura máxima de 4°C hasta su análisis en los laboratorios del INECC.

En el 2014 se realizó la colecta de muestras de sangre de la tortuga Lora (*Lepidochelys kempii*) para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos, metales y metaloides (Figura 3). La primera colecta fue de 29 muestras de fecha del 26 de abril al 1° de mayo del 2014 y, la segunda colecta, de 85 muestras colectadas del 26 de abril al 7 de junio del 2014. La toma de muestra de sangre se realizó con la técnica propuesta por Owen y Ruiz (1980), la cual consiste en una punción de los senos cervicales dorsales del organismo con una aguja de calibre 20” utilizando tubos vacutainer con heparina de litio para evitar la coagulación. Se extrajeron primero 4 ml de sangre, los cuales posteriormente en un laboratorio in situ se centrifugaron durante 5min., a 3000 rpm para obtener aproximadamente 2 ml de plasma para la determinación de HAP. Con la misma técnica se extrajeron 6 ml de sangre para la determinación de metales. Tanto las muestras de plasma como de tejido sanguíneo se conservaron a una temperatura máxima de 4°C hasta su análisis en los laboratorios del INECC.



Figura 3.- Toma de muestra de fragmentos de hidrocarburos en Laguna Verde, Ver.

Se realizaron dos muestreos puntuales de fragmentos de crudo intemperizado que llegaron a las playas mexicanas del Golfo de México. Se colectaron 9 muestras en las playas de Rancho Nuevo en Tamaulipas, del 31 de julio y del 1-8 de agosto del 2012 y, 26 muestras en las playas de Laguna Verde, Veracruz, del 25 al 26 de noviembre del 2013 (Figura 4) A las muestras colectadas en la primera fecha se les determinó el perfil de hidrocarburos y se analizaron hidrocarburos aromáticos policíclicos.



Figura 4.- Toma de muestra de sangre

Análisis en laboratorio

Preparación de muestras

Las muestras de huevos y embriones de tortuga fueron separadas en: cascarón, clara y yema, caparazón, vitelo, órganos, cabeza y extremidades respectivamente. Posteriormente se liofilizaron para que en una siguiente etapa se les determinara el porcentaje de humedad mediante método gravimétrico. Una vez determinada la humedad se cuantificó el porcentaje de grasa en las muestras liofilizadas de yema, vitelo y órganos con el siguiente procedimiento: se pesó 1.5 g de muestra liofilizada en dedales de celulosa para su extracción por Soxhlet automático, a cada muestra se le adicionó 100 ml de una mezcla de diclorometano y hexano (1:4). Al finalizar, el extracto se transfirió a un matraz florencia de fondo plano, al cual previamente se le obtuvo su peso constante, y se evaporó el solvente a sequedad mediante rotavapor. Posteriormente, se determinó por gravimetría el contenido de grasa.

Determinación de metales y metaloides

Para la determinación de metales en yema, vitelo y órganos, se utilizaron muestras liofilizadas y desengrasadas y, en el caso del cascarón, clara, caparazón, cabeza y extremidades, se usaron muestras únicamente liofilizadas. Todas las muestras fueron digeridas de acuerdo al método EPA 3051 “Digestión asistida por microondas de sílice y matrices orgánicas”. Posteriormente, se analizaron los metales totales en cada una de las matrices biológicas de acuerdo al procedimiento descrito en el método EPA 6020 “Determinación de metales por plasma inductivo acoplado a

espectrómetro de masas” mediante el equipo ICP-MS. El análisis de metales en muestras de sangre se realizó por el método EPA6010C “Determinación de metales mediante plasma inductivo acoplado a espectrómetro de emisión atómica” utilizando el equipo ICP-OES.

Determinación de mercurio

Para la determinación de mercurio en huevos, embriones y sangre de tortuga se utilizó el método EPA 7470 A “Mercurio en residuo líquido (técnica de vapor frío)”. Todas las muestras se analizaron con el equipo FIMS-400 (Sistema de análisis de mercurio por inyección de flujo) marca Perkin Elmer. Las muestras se digirieron utilizando un horno de microondas “Multiwave 3000”, marca Anton Paar. Posteriormente, se hizo una reducción de las mismas en baño de agua con regulador de temperatura.

Determinación de HAP en plasma sanguíneo

La determinación de HAP en sangre se llevó a cabo por Cromatografía de Gases Acoplado a Espectrometría de Masas, mediante la extracción en fase sólida con cartuchos de C18, de acuerdo con el procedimiento propuesto por Camacho, et al., (2012).

Determinación de HAP en huevos y embriones de tortugas marinas

Las muestras se extrajeron por medio de una saponificación con potasa metanólica y se hizo una limpieza del extracto con sílica gel. La determinación se realizó con un Cromatógrafo de líquidos de Alta Resolución (HPLC) de acuerdo al procedimiento analítico basado en los métodos fuente EPA 8310 y EPA 3600 para las muestras correspondientes al periodo 2010-2011 y, por Cromatógrafo de Gases acoplado a Espectrometría de Masas (CG- EM) de acuerdo al método EPA8270D, para las muestras correspondientes al periodo 2012- 2013.

Determinación de HAP en fragmentos de petróleo intemperizado

El fragmento se disolvió en diclorometano y analizó en un Cromatógrafo de Gases acoplado a Espectrometría de Masas en modo de monitoreo selectivo de iones. Se utilizó una columna capilar HP-5MS de 60mX0.25mmX0.25µm, con las siguientes condiciones cromatográficas: temperatura inicial de 80°C durante un minuto, primera rampa de calentamiento 15°C/min hasta 160°C, segunda rampa de calentamiento de 50°C/min hasta alcanzar los 200°C, se mantiene la temperatura por 1 minuto y, finalmente, una tercera rampa de calentamiento de 5°C/min hasta

alcanzar 310 °C, y manteniendo la temperatura por 12 minutos; un flujo constante de 1.2 ml/min de helio UAP en modo splitless pulsado, línea de transferencia a 290°C e inyector a 220°C.

Determinación del perfil de hidrocarburos en fragmentos de petróleo intemperizado

El análisis se realizó en un Cromatógrafo de Gases con Detector de Ionización de Flama. Se utilizó una columna capilar HP-1 de 30mX0.25mmX0.25µm con las siguientes condiciones cromatográficas: temperatura inicial de 50°C durante 13 minutos, rampa de calentamiento de 12°C/min hasta alcanzar 275°C, se mantiene la temperatura por 10 minutos; con presión constante de 15psi de helio UAP, detector a 340°C e inyector split- splitless a 200°C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

HAP en tortugas marinas

La presencia y efectos de los contaminantes en organismos marinos, especialmente en lo referente a las concentraciones de hidrocarburos de petróleo en tortugas marinas, son aspectos poco documentados en la literatura científica. Sin embargo, algunos autores han realizado trabajos similares en algunas de las siete especies de tortugas a nivel mundial que habitan los ecosistemas marinos y reportan valores útiles que permiten comparar las concentraciones promedio reportadas en el presente estudio.

Los HAP que se buscaron en el análisis son: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(k)fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, e indeno(1,2,3-c,d)pireno; para diferentes matrices biológicas: huevo (yema+clara), cascarón, caparazón, vitelo, órganos (víceras y sistema reproductivo) y plasma; para las tres especies de tortugas marinas (*Lepidochelys kempii*, *Chelonia mydas* y *Eretmochelys imbricata*) que arribaron a las playas mexicanas del Golfo de México durante el periodo 2010-2014.

Los resultados obtenidos en huevos de *Lepidochelys kempii* (2013) indican que el fenantreno es el principal HAP presente, seguido de naftaleno, fluoranteno, pireno y criseno. Asimismo, en vitelo y órganos de *Chelonia mydas* (2012) sólo se encontró fenantreno (Tablas 2 y 3).

Tabla 2.- Concentraciones de HAP en huevos de Tortuga *Lepidochelys kempii* (2013)

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN ($\mu\text{g}/\text{kg BS}$)
Fenantreno	87.11 \pm 16.02
Naftaleno	20.52 \pm 3.95
Fluoranteno	13.60 \pm 3.48
Pireno	12.98 \pm 3.08

Tabla 3.- Concentraciones de HAP en vitelo (V) y órganos (O) de Tortuga *Chelonia mydas* (2012)

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN ($\mu\text{g}/\text{kg BS}$)
Fenantreno	106.36 \pm 32.56 (V)
	77.55 \pm 21.58 (O)

Para los huevos de tortuga Lora (*Lepidochelys kempii*) en el muestreo de 2013, se determinó que los siguientes HAP están por debajo del límite de detección del método (LDM): acenaftileno, acenafteno, fluoreno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(k)fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-c,d)pireno (LDM= 0.02 $\mu\text{g}/\text{kg BS}$).

En los huevos de tortugas de las especies *Chelonia mydas* y *Eretmochelys imbricatta* correspondientes a los años 2010 y 2011 respectivamente, se determinó que los valores de HAP en huevos están por debajo del LDM.

Las concentraciones de HAP en cascarón de las tres especies de tortugas marinas (*Lepidochelys kempii*, *Chelonia mydas* y *Eretmochelys imbricatta*) se encontraron por debajo del LDM en todas las muestras analizadas correspondientes al periodo 2010-2013. Asimismo, en el caparazón de las especies de tortuga verde *Chelonia mydas* (2011 y 2012) y Lora *Lepidochelys kempii* (2011) los valores también se registraron menores al LDM.

En el vitelo de la tortuga verde (*Chelonia mydas*) se determinaron concentraciones promedio de naftaleno y benzo(a)antraceno durante el 2011, mientras que para el 2012 se determinaron naftaleno, fluoreno, fenantreno, fluoranteno, pireno y criseno. A excepción del naftaleno, en cuyo caso se observó un incremento en la concentración promedio entre el 2011 y el 2012 de 90 veces en concentración, el resto de los HAP fueron menores al LDM durante el 2011 (Tabla 4).

Tabla 4.- Concentraciones de HAP en vitelo de Tortuga *Chelonia mydas* (2011 y 2012)

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN (µg/kg BS)	
	2011	2012
Naftaleno	0.22±0.13	19.77±6.38
Benzo(a)antraceno	0.28±0.00	--
Fluoreno	--	15.01±0.00
Fenantreno	--	106.36±32.56
Fluoranteno	--	11.00±4.51
Pireno	--	16.01±9.38
Criseno	--	4.77±2.26

En lo que respecta a la tortuga Lora (*Lepidochelys kempii*), en el vitelo de las muestras del 2011, los valores se registraron menores al LDM.

Los principales HAP encontrados en las muestras compuestas de órganos (vísceras y sistema reproductivo) en la tortuga verde (*Chelonia mydas*) durante el 2012 son muy similares a los registrados en el vitelo con excepción de la ausencia del fluoreno (Tabla 5).

Tabla 5.- Concentraciones de HAP en órganos de Tortuga *Chelonia mydas* (2012)

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN (µg/kg BS)
Naftaleno	16.04±4.50
Fenantreno	77.55±21.58
Fluoranteno	9.73±2.44
Pireno	11.54±3.58
Criseno	2.99±0.12

Los valores de HAP en órganos para tortuga verde (*Chelonia mydas*) y tortuga lora (*Lepidochelys kempii*) fueron menores al LDM en los muestreos de 2011 y 2012, similar a lo registrado en el 2011 en vitelo.

Con base en lo anterior, los principales HAP detectados en orden decreciente de concentración en la tortuga verde (*Chelonia mydas*) y en la tortuga lora (*Lepidochelys kempii*) durante el periodo 2010-2013 fueron: fenantreno>naftaleno>pireno>fluoranteno>fluoreno>criseno (Figura 5), lo cual coincide con tres de los HAP reportados por Camacho (2014) para la tortuga carey

(*Eretmochelys imbricatta*) y verde (*Chelonia mydas*). En este caso, dichos contaminantes se distribuyen principalmente en la tortuga verde en vitelo y órganos y, en la tortuga lora, en huevos.

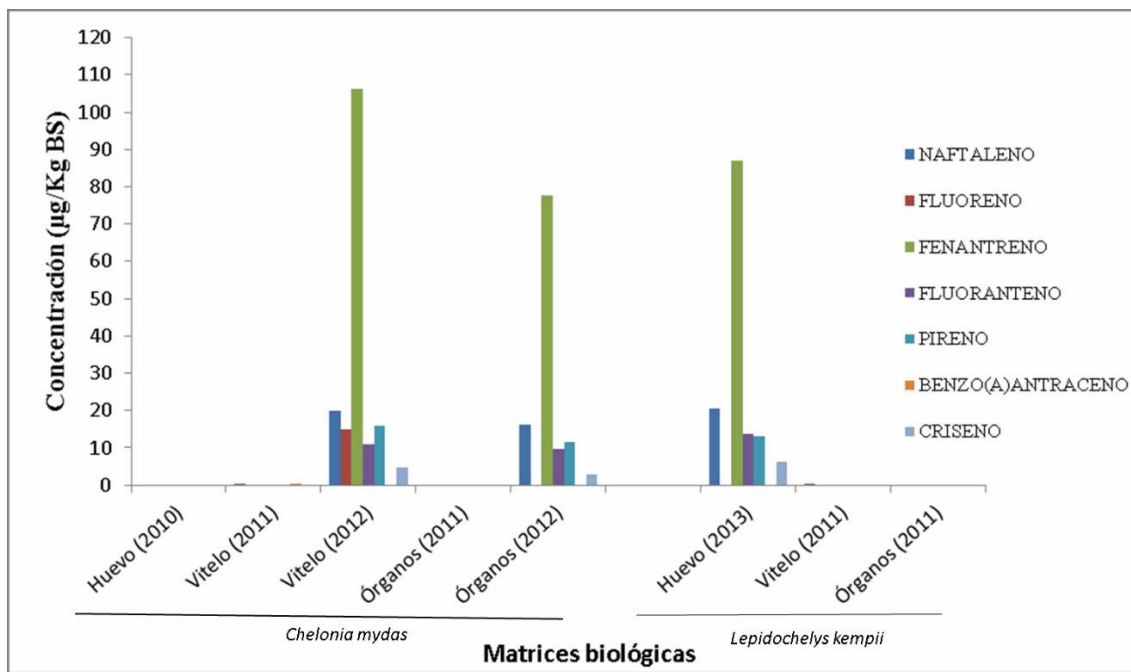


Figura 5.- Concentraciones de HAP en tortugas marinas (2010-2014)

La predominancia de HAP en concentraciones altas en la tortuga verde puede deberse a la presencia de niveles altos de estos contaminantes en el alimento y/o a la baja capacidad metabólica que tiene esta especie para metabolizar estos compuestos de acuerdo con el mismo autor. Por lo que respecta a la tortuga Carey (*Eretmochelys imbricatta*), todas las concentraciones promedio registradas fueron menores al LDM, correspondientes al muestreo realizado en la playa Chenkan en el estado de Campeche, del 14 al 17 de septiembre de 2011.

En algunas referencias (Camacho, 2014) se señala que las concentraciones de antraceno y fenantreno en tortuga Carey (*Eretmochelys imbricatta*) y verde (*Chelonia mydas*) son de las más elevadas para HAP, resaltándose la frecuencia y promedios más altos en esta última especie.

Debido a que el fenantreno corresponde al grupo 2A clasificado como posible cancerígeno para la vida humana (IARC, 2010) y a que en la literatura se han establecido algunos límites de toxicidad para HAP en organismos acuáticos (0.2 a 10 µg/g) y observado algunas respuestas subletales en un rango de concentración de 0.005 a 0.01 µg/g (Alam, S.K. and M.S. Brim, 2000). Al comparar estos valores con los resultados obtenidos en este estudio se observa que, las concentraciones promedio de los principales contaminantes detectados (fenantreno > naftaleno > pireno > fluoranteno > fluoreno > criseno) son menores al primer límite de toxicidad, sin embargo; superan

el segundo límite tanto en los resultados obtenidos en la tortuga lora (*Lepidochelys kempii*) como en la tortuga verde (*Chelonia mydas*), por lo que se puede inferir algún tipo de efecto tóxico subletal en ambas especies.

De acuerdo con información de la CONANP (2014), en el 2011 y 2012 se contabilizaron 16,709 y 17,002 nidos respectivamente, lo que representó un incremento en la distribución de nidos en las playas de Rancho Nuevo, Tamps. Sin embargo, hubo un decremento en el 2013 ya que sólo se contabilizaron 11,198 nidos, lo cual puede ser relacionado con posibles efectos subletales por la acumulación de HAP.

Con respecto a los resultados de HAP determinados en muestras de plasma de tortugas marinas de la especie *Lepidochelys kempii* colectadas durante la temporada de arribazón a las playas de Rancho Nuevo Tamps, en el 2014, se observó el siguiente orden en las concentraciones: naftaleno > indeno(1,2,3-c,d)pireno > dibenzo(a,h)antraceno > benzo(a)antraceno > criseno > fluoreno > benzo(a)pireno > benzo(g,h,i)perileno > benzo(b)fluoranteno > fenantreno > benzo(k)fluoranteno > acenafteno > pireno > antraceno > fluoranteno > acenaftileno (Tabla 6 y Figura 6).

Tabla 6.- Concentraciones de HAP en plasma de Tortuga *Lepidochelys kempii* (2014)

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN (µg/L)
Naftaleno	4.58 ± 1.15
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	4.11 ± 0.40
Dibenzo(a,h)antraceno	3.14 ± 1.12
Benzo(a)antraceno	2.91 ± 0.94
Criseno	2.38 ± 1.27

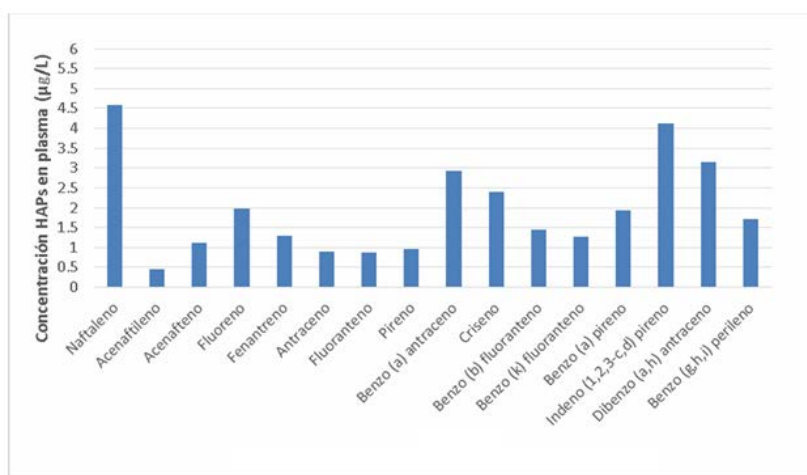


Figura 6.- Concentraciones de HAP en plasma (2014)

Se registraron concentraciones de HAP de bajo (2 y 3 ciclos) y alto peso molecular (más de 4 ciclos), lo cual sugiere un origen tanto petrogénico, por la presencia de HAP de bajo peso molecular, como antropogénico con HAP de más de 4 ciclos (Camacho, 2012); principalmente los HAP de alto peso molecular han sido clasificados entre los compuestos más tóxicos y cancerígenos del petróleo crudo, lo que puede ser un riesgo para la salud humana y la vida silvestre. (Summarco, 2013).

En un estudio realizado en el Archipiélago Cabo Verde (Camacho, 2013) se encontró que las concentraciones más elevadas en plasma de las tortugas marinas de las especies *Chelonia mydas* y *Eretmochelys imbricata* fueron el antraceno ($4.97 \pm 7.02 \mu\text{g/l}$ y $0.84 \pm 0.65 \mu\text{g/l}$) y el fenantreno ($2.81 \pm 3.00 \mu\text{g/l}$ y $1.28 \pm 1.78 \mu\text{g/l}$), respectivamente. Este último compuesto ya había sido reportado por el mismo autor en el 2012 como uno de los HAP más frecuentes y con concentraciones altas en un estudio comparativo realizado en la tortuga caguama (*Caretta caretta*) de las Islas Canarias y Cabo Verde. Asimismo, señala que es uno de los principales componentes de petróleo crudo y relativamente menos tóxico comparado con otros HAP; sin embargo, su presencia en ecosistemas marinos y su tendencia de acumulación en los organismos puede ocasionar efectos adversos.

Comparando estos resultados con los obtenidos en el presente estudio para *Lepidochelys kempii*, el antraceno y el fenantreno se encuentran dentro de los HAP con concentraciones bajas y, a diferencia de las otras especies, se reportan en el presente estudio concentraciones de 16 HAP de bajo y alto peso molecular que, en su mayoría, superan por varios órdenes de magnitud a lo reportado en la literatura (Tablas 7 y 8).

Tabla 7.- Comparación de concentraciones de HAP en plasma de tortuga Lepidochelys kempii con la literatura

HAP	ESTE ESTUDIO	CAMACHO, 2013
Naftaleno	4.58 ± 1.15	1.7 ± 1.00
Indeno (1,2,3-c,d) pireno	4.11 ± 0.40	0.67 ± 0.61
Dibenzo (a,h) antraceno	3.14 ± 1.12	0.005 ± 0.02
Benzo (a) antraceno	2.91 ± 0.94	0.02 ± 0.06
Criseno	2.38 ± 1.27	0.002 ± 0.006
Fluoreno	1.97 ± 0.48	0.70 ± 0.80
Benzo (a) pireno	1.93 ± 1.28	ND
Benzo (g,h,i) perileno	1.71 ± 0.29	<LDM
Benzo (b) fluoranteno	1.45 ± 0.52	ND
Fenantreno	1.28 ± 0.25	2.81 ± 3.00

HAP	ESTE ESTUDIO	CAMACHO, 2013
Benzo (k) fluoranteno	1.28 ± 0.77	ND

Tabla 8.- Comparación de concentraciones de HAP en plasma de tortuga *Lepidochelys kempii* con la literatura (continuación)

HAP	ESTE ESTUDIO	CAMACHO, (2013)
Acenafteno	1.11 ± 0.36	0.22 ± 0.37
Pireno	0.97 ± 0.27	0.67 ± 0.61
Antraceno	0.88 ± 0.34	4.97 ± 7.02
Fluoranteno	0.87 ± 0.47	0.42 ± 0.51
Acenaftileno	0.45 ± 0.18	0.52 ± 0.80
<LDM --- Menor al límite de detección del método		

Se han reportado efectos tóxicos agudos, enfermedades como fibropapilomatosis y efectos tóxicos de largo plazo como cáncer por exposición de las tortugas marinas a HAP (Camacho, 2012). Sin embargo, se sugiere continuar con el monitoreo de estos compuestos tóxicos en las tortugas marinas en las diferentes matrices biológicas para generar información que contribuya a evaluar tanto exposición reciente, a través de la medición de contaminantes en sangre y plasma, como tendencias temporales de estos contaminantes por bioacumulación de tóxicos en huevos, caparazón y tejidos, así como evaluar los efectos tóxicos de corto y largo plazo en estos organismos mediante pruebas ecotoxicológicas. Asimismo, el hecho de encontrar en el presente estudio concentraciones de HAP de alto peso molecular con niveles mayores que los reportados en la literatura sugiere focalizar los estudios futuros para evaluar riesgos a la salud de las tortugas marinas por exposición reciente a estos contaminantes.

Metales y metaloides en tortugas marinas

Es evidente la presencia de metales esenciales y tóxicos en las tres especies de tortugas marinas *Lepidochelys kempii*, *Chelonia mydas* y *Eretmochelys imbricata* estudiadas durante el periodo 2010-2013. Las concentraciones promedio de metales tiende a ser mayores en *Chelonia mydas* comparado con las otras dos especies, principalmente se observan niveles altos de bario (Ba), arsénico (As) y cobre (Cu) en los cascarones del periodo 2010-2011 siendo menores las concentraciones en *Lepidochelys kempii* y *Eretmochelys imbricata* (Figura 7). El aluminio (Al) y el hierro (Fe) son los metales con las concentraciones promedio más altas en huevo, cascarón,

vitelo, caparazón y órganos comparado con el resto de los metales analizados, predominando el hierro sobre el aluminio (Figura 8), esto probablemente debido a que son elementos esenciales en el desarrollo embrionario y primeras etapas de desarrollo de las crías de las tortugas marinas (Carneiro da Silva, 2014), (Storelli, M.M. and G.O. Marcotrigiano, 2013), (Ley-Quiñonez, 2013) y (Ehsanpour, M., 2014).

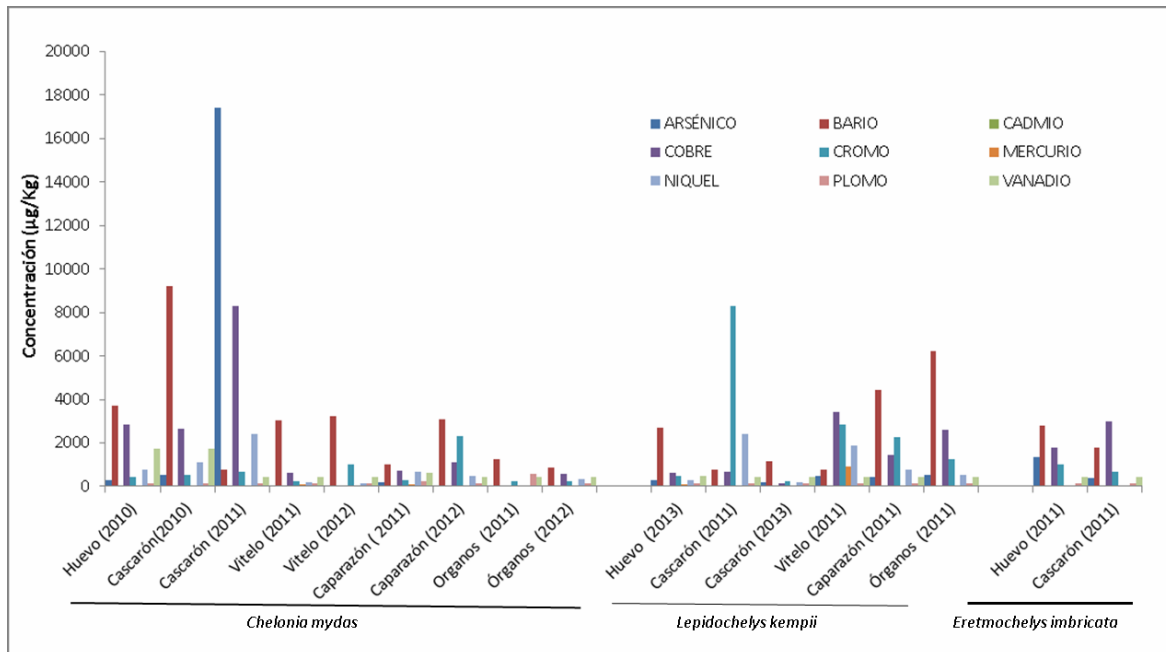


Figura 7.- Concentraciones promedio de metales y metaloides en tortugas marinas (2010 – 2013)

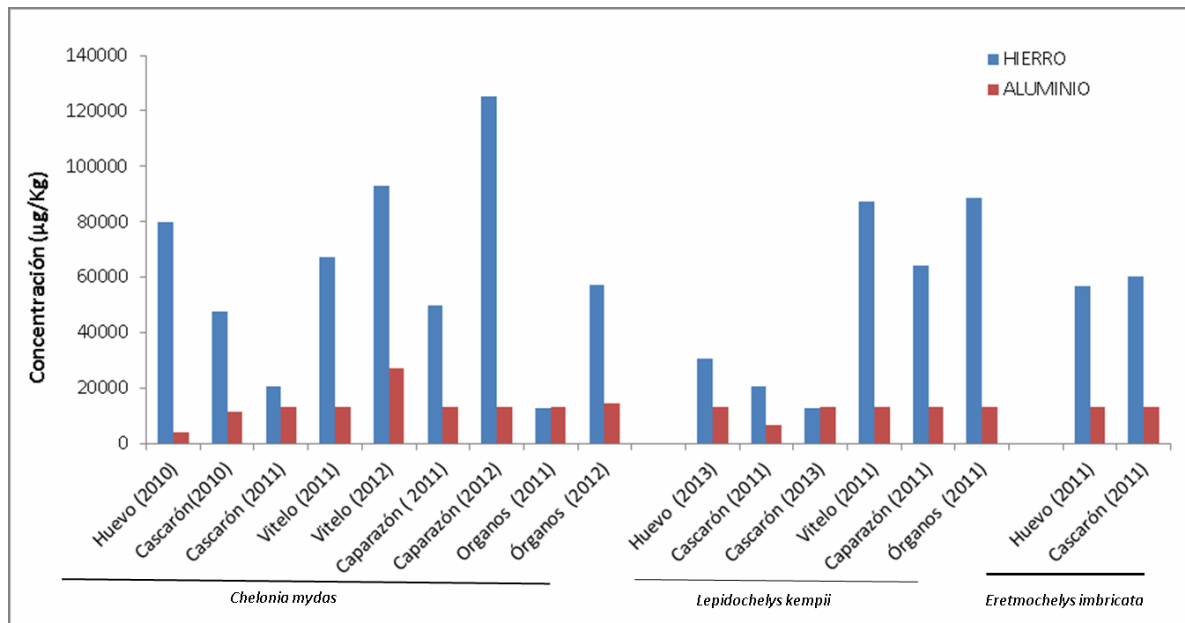


Figura 8.- Concentraciones promedio de hierro y aluminio en tortugas marinas (2010 – 2013)

Los principales metales detectados en huevos de tortuga verde (*Chelonia mydas*) en el 2010, registraron concentraciones promedio en el siguiente orden decreciente: Fe > Al > Ba > Cu > vanadio (V) > níquel (Ni) > As. En el caso de la tortuga carey (*Eretmochelys imbricata*), las concentraciones promedio en el 2011 presentaron el siguiente patrón de comportamiento: Fe > Ba > Cu > As > cromo (Cr) > cadmio (Cd), el resto de los metales analizados fueron menores al LDM en los huevos de ambas especies. En el 2013 los metales detectados en los huevos de la tortuga lora *Lepidochelys kempii* fueron los siguientes: Fe > Ba > Cu > Cr > As > Ni > plomo (Pb) > mercurio (Hg). Se observa la presencia de Fe, Ba, Cu y As en las tres especies que anidaron en las diferentes playas mexicanas del Golfo de México durante el periodo 2010-2013, Coloradas y Alacranes en Yucatán, Chenkan en Campeche y Rancho Nuevo en Tamaulipas, respectivamente, lo cual supone la presencia de estos metales en los ecosistemas marinos del Golfo de México durante este periodo.

De acuerdo con Storelli, M.M. and G.O. Marcotrigiano (2013), el hierro, el manganeso (Mn), el zinc (Zn) y el cobre son elementos esenciales que se transmiten directo de la madre a los huevos mientras que los elementos tóxicos como el Hg y el Cd sólo se transfieren en pequeñas cantidades.

Se detectaron As, Cu, Ni, Ba y Cr en el cascarón de la tortuga verde (*Chelonia mydas*) durante las arribaciones tanto del 2010 en las playas Alacranes y Las Coloradas en el estado de Yucatán como del 2011 en las Playas de Rancho Nuevo, Tamaulipas; con excepción del Fe, el V y el Hg que se detectaron únicamente durante la arribazón del 2010. Los patrones de las concentraciones promedio detectados en ambos periodos fueron: Fe > Cu > Ba > V > Ni > As >

Cr > Hg y As > Cu > Ni > Ba > Cr, respectivamente. Para el caso de la tortuga carey (*Eretmochelys imbricata*), durante la arribazón del 2011 en la playa Chenkan, Campeche, los principales metales detectados en cascarón fueron Fe > Ba > Cu > Cr > As.

En ambas especies se observa que los metales predominantes son Cu, Ba, Cr y As, un metal elemental y tres tóxicos. Por otro lado, las concentraciones promedio en el cascarón de la tortuga lora (*Lepidochelys kempii*) durante el periodo de arribazón del 2011 a las playas de Rancho Nuevo en Tamaulipas, presentaron el siguiente patrón: Cr > Ni > Ba > Cu mientras que, para el 2013, el patrón de concentraciones promedio en la misma especie corresponde a Ba > As > Ni > Cu > Hg; en ambos casos se observa la presencia de Ni, Ba y Cu en los dos años, la presencia de Cr en 2010, y por último Hg y As en 2013 en diferentes periodos, todos metales y metaloides tóxicos.

En el vitelo de las tortugas verdes (*Chelonia mydas*) que arribaron a las playas de Rancho Nuevo, Tamaulipas en el 2011, se detectaron los siguientes metales con un patrón de concentraciones promedio de: Fe > Ba > Cu > Ni > Hg > Cd y, comparando estos resultados con los obtenidos en el siguiente periodo de arribazón de la misma especie en el 2012, se observó la coincidencia de cinco de estos metales más tres adicionales con el siguiente patrón de concentraciones promedio: Fe > Al > Ba > Cu > Ni > Pb > As > Hg. En el caso de la tortuga lora (*Lepidochelys kempii*), especie que también llegó a arribar a las mismas playas en el 2011, se detectó la presencia de once metales y metaloides en el vitelo con el siguiente orden de concentraciones promedio: Fe > Cu > Cr > Ni > Hg > Ba > As > Cd. Se identificó que existe una coincidencia de los mismos seis metales detectados en *Chelonia mydas* durante la misma temporada de arribazón de estos organismos marinos.

En el caparazón de las tortugas verdes (*Chelonia mydas*) que arribaron a las playas de Rancho Nuevo, Tamaulipas en el 2011, se detectaron los siguientes metales Fe > Ba > Cr > Ni y, comparando estos resultados con los obtenidos en el siguiente periodo de arribazón de la misma especie en el 2012, se observó la presencia de Ba > Pb > Hg, resaltando Ba en ambos periodos.

Con respecto a la tortuga lora (*Lepidochelys kempii*), especie que también llegó a arribar a las mismas playas en el 2011, los principales metales detectados presentaron la siguiente secuencia en orden decreciente en concentración: Fe > Ba > Cu > Cr > Ni > As > Hg. Comparando estos resultados con los reportados por Wang, H. (2005) para la misma especie y localidad, se observa que las concentraciones registradas en este estudio para Cd, Hg y Pb son menores mientras que, las de Cr y Cu son más elevadas (Tabla 9).

ELEMENTOS

ESTE ESTUDIO

WANG, 2005

Ag	ND	216±168
Cd	13.0 ±0.0	40.5±26.9
Cr	2287.7±1890.2	641±406
Cu	1445.3±1561.3	738±457
Hg	37.0±22.6	2420±1390
Pb	121.5±0.0	1180±712
Zn	ND	260000±184000
ND No determinado		

Tabla 9 Concentraciones promedio de metales en tortugas marinas (Lepidochelys kempii)

Ahora bien, comparando los resultados obtenidos, se identificó la presencia de cuatro metales comunes (Fe, Ba, Cr y Ni) detectados tanto en *Chelonia mydas* como en *Lepidochelys kempii*, lo cual supone que ambas especies estuvieron expuestas a los mismos contaminantes en el ambiente marino durante ese periodo.

En los órganos de tortugas verdes (*Chelonia mydas*) de Rancho Nuevo, Tamps. se identificó en orden decreciente en concentración: Fe > Ba > Cr > Cu > Ni en el 2011 y, en 2012 durante la siguiente arribazón, se registró la presencia de Fe>Ba>Cu>Ni>Hg. En ambos casos se repite la presencia de cuatro de cinco metales, variando el Cr por el Hg de un año a otro, respectivamente.

En el caso de la tortuga lora (*Lepidochelys kempii*) se detectaron ocho de once metales analizados Fe > Ba > Cu > Cr > Al > Ni > Hg > Cd durante la arribazón del 2011 en las mismas playas, identificándose Fe, Ba, Cu y Ni en las dos especies de tortugas marinas. En la bibliografía (Carneiro da Silva, 2014) se menciona que las concentraciones menores de 10 mg/kg PS en hígados de aves inducen efectos tóxicos subclínicos y mayores de 10 mg/kg PS en hígados de mamíferos, los que causan una intoxicación aguda. En ésta misma se sugiere un efecto tóxico similar en reptiles como lo son las tortugas marinas y se indica que son más bajas las concentraciones en músculo que en hígado y riñones.

Con respecto a los resultados de la determinación de metales en sangre de las tortugas Lora (*Lepidochelys kempii*) de Rancho Nuevo, Tamps. durante el periodo del 26 de abril al 7 de junio de 2014 se observó que, en el 41% del total de las muestras (n=84) se registraron concentraciones de los siguientes metales: Al, As, Ba, Cu y Hg (Tabla 10). Todos los valores correspondientes al resto de los metales analizados (V, Cr, Fe, Ni, Cd, Pb) fueron menores al LDM. De este porcentaje, el 86% corresponde a muestras colectadas en la zona norte de la playa y el 14% a la zona sur.

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN ($\mu\text{g}/\text{kg BH}$)
Aluminio	3149 \pm 3266
Arsénico	1898 \pm 1910
Bario	1418 \pm 2465
Cobre	1533 \pm 1185
Mercurio	86 \pm 70

Tabla 10.- Concentraciones de metales y metaloides en torugas Lora (2014)

Son pocos los estudios de metales en sangre de tortugas marinas reportados en la literatura. Recientemente en México, Ley-Quiñonez (2013) reportó concentraciones de metales en sangre de tortuga *Chelonya mydas* colectadas en el Canal del Infiernillo, Punta Chueca, México. Los metales más abundantes fueron Zn y Se y, en menor concentración, Cd con la siguiente secuencia Zn>Se>Cu>Mn>Ni>Cd.

Cabe mencionar que, Van de Merwe (2010) reporta al Zn como el elemento más abundante en la tortuga Carey, mientras que el Ni es el elemento más concentrado en la tortuga verde, y menciona que estas diferencias pueden deberse a los diferentes patrones de alimentación de estas especies debido a que algunas algas contienen altos niveles de níquel y otros elementos inorgánicos tóxicos.

Por otra parte, Wang, H. (2005) reportó siete metales en sangre de tortuga Lora (*Lepidochelys kempii*) colectada en el 2002 en Rancho Nuevo, Tamaulipas (Tabla 11). Comparando estos resultados con algunos metales que coinciden con los obtenidos en el presente trabajo se observa que, las concentraciones registradas para Cd, Cr y Pb son menores al LDM, no siendo así para el caso de Cu y Hg, cuyas concentraciones exceden en casi cinco órdenes de magnitud (492 %) para el Cu con las reportada en la bibliografía mientras que, las concentraciones de Hg son muy similares (25% más) con las reportadas. Cabe señalar que el Cu es un elemento esencial que participa en la formación de la hemoglobina y es fundamental en el desarrollo y mantenimiento de huesos, tendones, tejido conectivo y sistema vascular (Ley-Quiñonez, et al., 2013) y los metales como Ag, Cd, Cr, Hg y Zn alteran procesos fisiológicos y bioquímicos en sangre y tejido (Wang, H., 2005).

Adicionalmente, este trabajo aporta datos de concentración promedio para tres metales: Al, As y Ba, los cuales no habían sido reportados para esta especie de acuerdo a la bibliografía.

METALES Y METALOIDES	ESTE ESTUDIO ($\mu\text{g}/\text{kg BH}$)	WANG, H., 2005 ($\mu\text{g}/\text{kg BH}$)
----------------------	--	--

Aluminio	3149±3266	--
Arsénico	1898±1910	ND
Bario	1418±2465	ND
Cobre	1533±1185	404±94.0
Mercurio	86±70	68.6 ± 39.5
Vanadio	<LDM	ND
Cromo	<LDM	5.7±8.7
Hierro	<LDM	ND
Níquel	<LDM	ND
Cadmio	<LDM	14.9±13.7
Plomo	<LDM	48.1±24.2
Plata	ND	12.9±20.6
Zinc	ND	22,700±12,600
ND No determinado		
<LDM Menor al Límite de Detección		

Tabla 11.-Concentraciones promedio de metales y metaloides en sangre de tortugas marinas (Lepidochelys kempii)

HAP en fragmentos de crudo intemperizado

Los principales HAP que se detectaron en los fragmentos de crudo de petróleo intemperizado colectados en las playas de Rancho Nuevo, Tamaulipas en agosto del 2012 son los siguientes: naftaleno, fenantreno, fluoreno, criseno, pireno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno (Tabla 12).

HAP	CONCENTRACIÓN (mg/kg)
naftaleno	45,357.7±13546.7
fenantreno	16048.2±4690.5
fluoreno	9772.4± 3560.3
criseno	1902.0±1326.1
pireno	1637.6±563.8
benzo(a)antraceno	1262.5±128.4
benzo(a)pireno	1097.4±498.9
benzo(b)fluoranteno	45357.7±13546.7

Tabla 12.- Concentraciones de HAP en crudo intemperizado (2012)

De acuerdo con Martínez-Gómez, A.D. (2010) algunos de estos compuestos como naftaleno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno y benzo(a)pireno son característicos del crudo de petróleo cuya distribución depende del tipo de crudo de cada región. Los HAP menores al LDM

fueron: acenaftileno, acenafteno, antraceno, fluoranteno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(k)fluoranteno, indeno(1,2,3-c,d)pireno y benzo(g,h,i)perileno. Asimismo, se realizó un análisis cualitativo de los hidrocarburos del petróleo y, de acuerdo a los resultados del perfil cromatográfico, siete de nueve muestras presentaron un perfil típico de crudo de petróleo; sin embargo, al no contar con información de la huella molecular del Macondo y de estudios analíticos específicos para evaluar la procedencia de estos compuestos, no es posible identificar la procedencia.

En un estudio realizado por Summarco (2013) sobre la distribución y concentración de hidrocarburos del petróleo asociado con el derrame de petróleo de BP Deepwater Horizon en el Golfo de México, se reportan altas concentraciones de TPH en sedimentos colectados en el área inmediata al derrame (promedio 39.4 ppt; rango 0.050- 535 ppt, n=63), asimismo altas concentraciones de HAP, principalmente C-2 (0.526 ppt) y C-4 fenantrenos/antracenos (0.610 ppt), C-2 B(a)/crisenos (0.442 ppt) y C-3 dibenzotiofenos (0.421 ppt). En agua se registraron las más bajas concentraciones de hidrocarburos del petróleo comparado con los otros medios; TPH (promedio 202.206 ppm; n=66) y las concentraciones promedio más altas fueron en los compuestos C-1 fenantreno/antraceno (1.174 ppm, n=48) y C-2 B(a)/criseno (0.020 ppm, n=6). El promedio de las concentraciones más altas para flora (pastos marinos y algas) y fauna (cangrejos, balanos y organismos arrecifales) fue de 3.820 ppt (n=20), el total de las concentraciones de HAP fueron bajas (promedio 28.952 ppm, rango 0.5 ppb a 553.92 ppm). Por lo que respecta a las especies comerciales, registraron altas concentraciones de TPH (promedio 3.968 ppt, n=36) y menores en HAP (promedio 129 ppb, rango 0.0 a 2.643 ppm, n=32).

CONCLUSIONES

La presencia de HAP y metales en las tres especies de tortugas marinas (*Chelonia mydas*, *Lepidochelys kempii* y *Eretmochelys imbricata*) analizadas en este estudio, presume una exposición a estos contaminantes durante su ciclo de vida, así como la evidencia de contaminación del ecosistema que habitan.

Se detectaron principalmente los siguientes hidrocarburos aromáticos policíclicos: fenantreno > naftaleno > pireno > fluoranteno > fluoreno > criseno en *Chelonia mydas* y *Lepidochelys kempii* con un incremento en la concentración del 2010 al 2013 mientras que, los valores registrados para *Eretmochelys imbricata* fueron menores al LDM en todas las matrices biológicas analizadas. Considerando que algunos valores superan el rango de 0.005 – 0.01 µg/g (Neff, 1985), el cual supone efectos subletales. Se sugiere realizar estudios con ese enfoque para evaluar algún tipo de efecto tóxico subletal en ambas especies.

Los resultados de la presencia de 16 HAP de bajo y alto peso molecular en plasma de la tortuga marina *Lepidochelys kempii*, sugieren una exposición reciente a hidrocarburos del petróleo y/o sus derivados, siendo las concentraciones más elevadas para naftaleno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(a)antraceno y criseno.

La presencia de metales esenciales y tóxicos en caparazón, órganos, vitelo, tejidos y huevos en las tres especies de tortugas marinas es evidencia de que estos organismos han estado expuestos a estos contaminantes en el medio que habitan durante las diferentes etapas de su ciclo de vida, lo cual ha propiciado la bioacumulación de algunos metales en su organismo. Las concentraciones promedio de metales tendieron a ser mayores en *Chelonia mydas* comparado con *Lepidochelys kempi* y *Eretmochelys imbricata*, principalmente se observaron niveles altos de Ba, As, Cu, Al y Fe y, en menor concentración, Ni, Pb, Cr, Cd, Hg y V. Asimismo, los resultados de este estudio muestran también una exposición reciente de *Lepidochelys kempii* a metales tóxicos como Al > As > Ba > Cu > Hg en sangre reportándose concentraciones de Cu y Hg hasta 5 veces más que lo reportado por Wang (2005) en el mismo sitio.

Se identificaron algunos HAP característicos de petróleo crudo como el naftaleno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno y benzo(a)pireno, cuya distribución depende del tipo de crudo de cada región. Las concentraciones más altas registradas se presentaron en: naftaleno, fenantreno y fluoreno.

En conclusión general, las tortugas marinas que arribaron a las playas de las costas mexicanas del Golfo de México durante el periodo 2010-2014, estuvieron expuestas a metales y metaloides tóxicos y HAP durante alguna etapa de su ciclo de vida; sin embargo, se requieren estudios específicos ecotoxicológicos para evaluar algún efecto de estos compuestos en estas especies debido a la contaminación del medio donde habitan.

BIBLIOGRAFÍA

1. Alam, S.K. and M.S. Brim, 2000. Organochlorine, PCB, PAH, and metal concentrations in eggs of loggerhead sea turtles (*Caretta caretta*) from Northwest Florida, USA; J. Environ. Sci. Health B, Vol. 35, pp.705–724.
2. Andreani G., M. Santoro, S. Cottignoli, M. Fabbri, E. Carpenè, G. Isani. (2008). Metal distribution and metallothionein in loggerhead (*Caretta caretta*) and green (*Chelonia mydas*) sea turtles. Sci. Total Environ. 390, pp. 287–294.
3. Camacho M., Boada L. D., Orós J., Calabuig P., Zumbado M., Luzardo O. P., 2012. Comparative study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in plasma of Eastern Atlantic juvenile and adult nesting loggerhead sea turtles (*Caretta caretta*). Marine Pollution Bulletin 64, 1974–1980.

4. Camacho, M. et al. 2012. Contaminantes orgánicos persistentes en plasma de tortugas bobas (*Caretta caretta*) varadas en las Islas Canarias. *Rev. Toxicol* (2012) 29: 45-50.
5. Camacho, M. et al., 2012. Comparative study of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in plasma of Eastern Atlantic juvenile and adult nesting loggerhead sea turtles (*Caretta caretta*). *Mar Pollut Bull* 64: 1974-80.
6. Camacho, M. et al., 2013. Potential adverse effects on inorganic pollutants on clinical parameters of loggerhead sea turtles (*Caretta caretta*): results from a nesting colony from Cape Verde, West Africa. *Marine Environmental Research* 92:15-22.
7. Camacho, M. et al., 2014. Monitoring organic and inorganic pollutants in juvenile live sea turtles: results from a study of *Chelonia mydas* and *Eretmochelys imbricata* in Cape Verde. *Science of the Total Environment* 481: 303-3010.
8. Carneiro da Silva, et al, (2014). Concentrations and distributions of metals in tissues of stranded green sea turtles (*Chelonia mydas*) from the southern Atlantic coast of Brazil. *Science of the Total Environment* 466-467: 109-118.
9. CONANP, 2014. Impacto potencial del derrame petrolero del Deepwater Horizon en las tortugas marinas. Ponencia en: Taller sobre el monitoreo de las condiciones ambientales del Golfo de México relacionadas al derrame de petróleo Deepwater Horizon. 23-24 de abril de 2014.
10. Ehsanpour, M., et al., 2014. Determination and maternal transfer of heavy metals (Cd, Cu, Zn, Pb and Hg) in the hawksbill sea turtle (*Eretmochelis imbricata*) from a nesting colony of Qeshm Island, Iran. *Bull Environ Contam Toxicol* 92: 667-673
11. Golet, W. J. and T.A. Haines (2001). Snapping Turtles (*Chelydra serpentina*) As Monitors for Mercury Contamination of Aquatic Environments. *Environmental Monitoring and Assessment*. Volume 71, (3), pp 211-220.
12. Gohlke JM, Doke D, Tipre M, Leader M, Fitzgerald T. 2011. A review of seafood safety after the Deepwater Horizon blowout. *Environ Health Perspect* 119:1062-1069; doi:10.1289/ehp.1103507.
13. Haroun, R. 2012. Efectos potenciales de las prospecciones petrolíferas sobre la Biodiversidad marina en aguas canarias. Bioges (Centro de Investigación en Biodiversidad y Gestión Ambiental). Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.
14. Haruya, S. et al., 1995. Heavy metal monitoring in sea turtles using eggs. *Marine Pollution Bulletin* Vol. 30 (5): 347-353.

15. Haruya, S. et al., 2000. Species-specific distribution of heavy metals in tissues and organs of loggerhead turtle (*Caretta caretta*) and green turtle (*Chelonia mydas*) from Japanese Coastal Waters. *Marine Pollution Bulletin* Vol. 40 (8): 701-709.
16. Innis, Ch, et al., 2008. Trace metal and organochlorine pesticide concentrations in cold-stunned juvenile kemp's ridley turtles (*Lepidochelys kempii*) from Cape Cod, Massachusetts. *Chelonian Conservation and Biology* 7(2): 230-239.
17. Kampalath, R., S.C. Gardner, L., Méndez-Rodríguez and J.A. Jay (2006). Total and methylmercury in three species of sea turtles of Baja California Sur. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 52 (12) pp. 1816-1823.
18. Kaska, Y., C-elik, A., Bag, H., Aureggi, M., Özcel, K., Elc-i, A., Kaska, A., Elc-i, L., 2004. Heavy metal monitoring in stranded sea turtles along the Mediterranean coast of Turkey. *Fresenius Environ. Bull.* 13, 769-776
19. Kazuyuki, S., et al., 2012. Particle-induced x-ray emission analysis of elements in plasma from wild and captive sea turtles (*Eretmochelis imbricata*, *Chelonia mydas*, and *Caretta caretta*) in Okinawa, Japan. *Biol. Trace Elem Res* 148: 302-308
20. Ley-Quíñonez, C.P., et al., 2013. Selected heavy metals and selenium in blood of black sea turtle (*Chelonia mydas agassizii*) from Sonora, Mexico. *Bull Environ Contam Toxicol* 91: 645-651
21. Marcia K. McNutta,¹ Rich Camillib , Timothy J. Cronc , George D. Guthried , Paul A. Hsieh , Thomas B. Ryersonf , Omer Savasg , and Frank Shafferd 2012. Review of flow rate estimates of the Deepwater Horizon oil spill. *PNAS* December 11, 2012 vol. 109 no. 50: 20260-20267
22. Martínez-Gómez, C. et al. 2010. A guide to toxicity assessment and monitoring effects at lower levels of biological organization following marine oil spills in European waters. *ICES Journal of Marine Science* Advance Access. 14 pp.
23. Moreno, M.D., 2003. *Toxicología Ambiental. Evaluación de riesgo para la salud humana.* McGraw-Hill. 370 pp.
24. Operational Science Advisory Team, 2010. Summary Report for Sub-Sea and Sub- Surface Oil and Dispersant Detection. Report prepared for Federal On-Scene Coordinator. Assessed 6/1/2013. Disponible en:
<http://www.restorethegulf.gov/release/2010/12/16/data-analysis-and-findings>

25. Páez-Osuna, F., et al, 2010. Lead in blood and eggs of the sea turtle, *Lepidochelys olivacea*, from the Eastern Pacific: concentrations, isotopic composition and maternal transfer. *Marine Pollution Bulletin* 69: 433-439
26. S. D'Illo, D. Mattei, M.F. Blasi, A. Alimonti, S. Bogialli, August 2011. The occurrence of chemical elements and POPs in loggerhead turtles (*Caretta caretta*): An overview, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 62, Issue 8, Pages 1606-1615.
27. Salim, H., et al., 2007. Accumulation of metals in the egg yolk and liver of hatchling of green turtles *Chelonia mydas* at Ras Al Hadd, Sultanate of Oman. *Journal of Biological Sciences* 7(6): 925-930
28. Sammarco, P.W., et al. 2013. Distribution and concentrations of petroleum hydrocarbons associated with the BP/Deepwater Horizon oil spill, Gulf of Mexico. *Marine Pollution Bulletin* 73: 129-143
29. Storelli, M.M. and G.O. Marcotrigiano, 2002. Heavy metal residues in tissues of marine turtles. *Marine Pollution Bulletin* 46: 397-400
30. Talavera-Saenz, 2007. Metal profiles used as environmental markers of green turtle (*Chelonia mydas*) foraging resources. *Science of the Total Environment* 373: 94-102
31. Van de Merwe, J.P., et al., 2010. Using blood samples to estimate persistent organic pollutants and metals in green sea turtles (*Chelonia mydas*). *Marine Pollution Bulletin* 60: 579-588
32. Wang, H. Ch., 2005. Trace metal uptake and accumulation pathways in Kemp's ridley sea turtles (*Lepidochelys kempii*). Texas A&M University. Doctoral Thesis. 275 pp.
33. Yasumi, A., et al., 2001. Trace element accumulation in hawksbill turtles (*Eretmochelys imbricate*) and green turtles (*Chelonia mydas*) from Yaeyama Islands, Japan. *Environmental Toxicology and Chemistry* Vol. 20 (12): 2802-2814.