

Variabilidad geográfica de la concentración de Hg, Co, Fe y Ni en mejillones
Mytilus californianus (Conrad, 1837) de la costa de Baja California

Geographic variability of the concentration of Hg, Co, Fe and Ni in mussels
Mytilus californianus (Conrad, 1837) from the coast of Baja California

E.A. Gutiérrez-Galindo^{1,2*}

A. Muñoz-Barbosa¹

¹ Instituto de Investigaciones Oceanológicas
Universidad Autónoma de Baja California
Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada
Ensenada, Baja California, México

² Centro de Estudios Tecnológicos del Mar – Plantel Ensenada
Km. 6.5 Carretera Ensenada-Tijuana
Ensenada, Baja California, México

*E-mail: efrain@uabc.mx

Recibido en agosto de 2002; aceptado en noviembre de 2002

Resumen

En este estudio se determinó la distribución espacial de la contaminación por Hg, Fe, Co y Ni en la costa noroccidental de Baja California mediante el uso del mejillón *Mytilus californianus* como biomonitor. Durante febrero y julio de 1994 se realizaron muestreos de mejillones en ocho localidades situadas a lo largo de 300 km de costa, desde Punta Bandera (10 km al sur de la frontera México-EUA) hasta San Quintín (300 km al sur de la frontera). La distribución espacial de Hg presentó un gradiente norte-sur desde Punta Bandera ($0.331 \mu\text{g g}^{-1}$) hasta San Quintín ($0.094 \mu\text{g g}^{-1}$). Este gradiente sugiere que la distribución de Hg es afectada por las actividades antropogénicas cercanas a la frontera México-EUA. El Co presentó una distribución espacial con concentraciones significativamente mayores ($P < 0.01$) en Piedra Blanca ($2.98 \mu\text{g g}^{-1}$) y San Quintín ($2.26 \mu\text{g g}^{-1}$). El Ni mostró una distribución espacial irregular, con concentraciones mayores en Punta Bandera ($2.07 \mu\text{g g}^{-1}$) y San Quintín ($1.83 \mu\text{g g}^{-1}$). El Fe presentó mayores concentraciones de Punta Banda a Bajamar en febrero ($504\text{--}515 \mu\text{g g}^{-1}$); a excepción de Punta China ($1142 \mu\text{g g}^{-1}$), localidad caracterizada por la extracción de material pétreo para el uso de la industria cementera, las estaciones del centro del área de estudio presentan menores concentraciones de este metal. No se observaron correlaciones significativas entre los metales y las variables biológicas de los mejillones analizados. En el análisis de agrupamiento (*clusters*) entre metales, el Hg se asoció a elementos descritos en otro estudio (Ag y Pb) los cuales mostraron estar influenciados antropogénicamente. El análisis de agrupamiento entre localidades de muestreo resultó en la integración de tres zonas geográfica, las cuales pueden ser definidas como zona contaminada, zona de transición y zona limpia.

Palabras clave: Metales, mejillones, costa noroccidental de Baja California.

Abstract

The spatial distribution of the Hg, Fe, Co, and Ni pollution was determined in the Northwest coast of Baja California using the mussel *Mytilus californianus* as biomonitor. Samplings of mussels were done during February and July 1994 at eight sites located along 300 km of coast, from Punta Bandera (10 km south of the Mexico-USA border) to San Quintin (300 km south of the border). The spatial distribution of Hg showed a North-South gradient from Punta Bandera ($0.331 \mu\text{g g}^{-1}$) to San Quintin ($0.094 \mu\text{g g}^{-1}$). This gradient suggests that the Hg distribution is affected by anthropogenic activities nearby the Mexico-USA border. Cobalt showed a spatial distribution with significantly higher concentrations ($P < 0.01$) in Piedra Blanca ($2.98 \mu\text{g g}^{-1}$) and San Quintin ($2.26 \mu\text{g g}^{-1}$). Nickel showed an irregular spatial distribution with higher concentrations in Punta Bandera ($2.07 \mu\text{g g}^{-1}$) and San Quintin ($1.83 \mu\text{g g}^{-1}$). In general, Fe showed higher concentrations from Punta Bandera to Bajamar in February ($515\text{--}504 \mu\text{g g}^{-1}$); except for Punta China ($1142 \mu\text{g g}^{-1}$) that is characterized by the extraction of petrous material for the cement industry, the sampling sites in the central part of the study area showed lower concentrations. No significant correlations were observed among metals and the biological variables of the analyzed mussels. The cluster analysis among metals, grouped Hg with elements (Ag and Pb) associated with anthropogenic activities in a previous study. Cluster analysis showed three geographical zones that could be defined as polluted, transition and clean zone, respectively.

Key words: Metals, mussels, northwest coast of Baja California.

Introducción

Los estudios de contaminación por metales pesados en el medio ambiente marino tienen el propósito de proteger los ecosistemas marinos costeros, en general, y la salud humana, en particular. Con este fin, se han empleado organismos centinelas como indicadores biológicos cuantitativos de la contaminación por metales pesados en el medio marino (Goldberg, 1975; Phillips, 1980; Cantillo, 1998; Rainbow y Blackmore, 2001). Desde hace más de dos décadas y hasta la actualidad se ha propuesto el uso de mejillones del género *Mytilus* para evaluar las tendencias espaciales y temporales de algunos contaminantes en los ambientes costeros (Stephenson y Leonard, 1994; Beliaeff *et al.*, 1997; Haynes y Toohey, 1998; Moukrim *et al.*, 2000). En general, se argumenta que estos organismos acumulan los metales a partir de su alimento y del agua de mar en concentraciones que exceden considerablemente a las encontradas en el ambiente; además de hacerlo en proporción a las concentraciones encontradas en su alrededor (Phillips, 1976; Phillips y Rainbow, 1993).

A partir de que los mejillones se comenzaron a utilizar como biomonitores también se han realizado investigaciones para conocer los factores o procesos que afectan la variabilidad en la concentración de metales en estos organismos. La talla (Latouche y Mix, 1982), la tasa de filtración (Boyden, 1977), el sexo (Latouche y Mix, 1982; Orren *et al.*, 1980) y la época del año (Orren *et al.*, 1980; Boalch *et al.*, 1981; Ouellette, 1981) pueden ser importantes fuentes de variación de los contenidos de metales en el organismo en este tipo de estudios y, aparte de todas ellas, también existe la variabilidad no relacionada con ningún proceso conocida como residual (Lobel *et al.*, 1989). Esta información ha mostrado su utilidad en la planeación de estudios de contaminación costera a gran escala en espacio y tiempo, pues permite minimizar los efectos de los procesos que se conoce tienen influencia (a pequeña escala en espacio y tiempo) en la variabilidad de la concentración de metales en mejillones (Gault *et al.*, 1983; Goldberg *et al.*, 1983; O'Conner, 1996; Beliaeff *et al.*, 1997).

La costa noroccidental de Baja California, México, se encuentra localizada al sur de una de las zonas más industrializadas del mundo (el sur de California, E.U.A.). De manera particular, las descargas de aguas residuales de Point Loma en San Diego, California, y la de Punta Bandera en Tijuana, Baja California, impactan de manera determinante el medio ambiente costero de la zona fronteriza. La de Point Loma es una planta de tratamiento avanzado que libera sus aguas de desecho a través de un emisor submarino que descarga a 7.2 km de la costa y a una profundidad de 93 m. La planta de tratamiento de Punta Bandera cuenta con sistema de tratamiento secundario. Esta planta libera, a cielo abierto y sobre la línea de costa, un flujo promedio de 130×10^6 litros día⁻¹ de desechos líquidos y una cantidad aproximada de 6,000 toneladas de sólidos suspendidos anualmente (SCCWRP, 1989).

Para evaluar el impacto ambiental que las descargas antropogénicas tienen en la distribución espacial de metales pesados

Introduction

Studies about heavy metal pollution in the marine environment have the purpose of protecting coastal marine ecosystems in general, and human health in particular. With this aim, different organisms have been used as quantitative biological indicators of pollution by heavy metals in the marine environment (Goldberg, 1975; Phillips, 1980; Cantillo, 1998; Rainbow and Blackmore, 2001). Since more than two decades ago until nowadays, the use of mussels from the genus *Mytilus* has been proposed to evaluate the spatial and temporal tendencies of some pollutants in coastal environments (Stephenson and Leonard, 1994; Beliaeff *et al.*, 1997; Haynes and Toohey, 1998; Moukrim *et al.*, 2000). In general, it is argued that these organisms accumulate metals from their food and surrounding sea water in concentrations that exceed considerably those found in the environment, besides they do it proportionally to the concentrations found in their surroundings (Phillips, 1976; Phillips and Rainbow, 1993).

Since mussels began to be used as biomonitors, studies with the aim of knowing the factors or processes that affect the variability in the concentration of metals in these organisms have been done too. Size (Latouche and Mix, 1982), filtration rate (Boyden, 1977), sex (Latouche and Mix, 1982; Orren *et al.*, 1980) and season of the year (Orren *et al.*, 1980; Boalch *et al.*, 1981; Ouellette, 1981) can be important variation sources for the metal contents in organisms in this kind of studies and, apart from them, there is also a variability not related to any process, known as residual (Lobel *et al.*, 1989). This information has shown to be useful when planning studies about large time-space scale coastal pollution since it allows minimizing the effects of the processes that are known to have influence (at a short-scale in space and time) in the variability of the concentration of metals in mussels (Gault *et al.*, 1983; Goldberg *et al.*, 1983; O'Conner, 1996; Beliaeff *et al.*, 1997).

The northwest coast of Baja California, Mexico, is located south of one of the most industrialized zones in the world (Southern California, USA). Particularly, the wastewater discharges at Point Loma in San Diego, California, and that at Punta Bandera in Tijuana, Baja California, significantly impact the coastal environment of the border zone. The one at Point Loma is an advanced water treatment plant that delivers its wastewaters through a submarine emissary discharging at 7.2 km off the coast and at a 93-m depth. The Punta Bandera treatment plant has a secondary treatment system. This plant emits at open sky and on the coastline an average flux of 130×10^6 liters day⁻¹ of liquid wastes besides an approximate quantity of 6,000 tons of suspended solids annually (SCCWRP, 1989).

With the aim of assessing the environmental impact of the anthropogenic discharges on the spatial distribution of heavy metals besides identifying other processes that determine its variability in the coastal environment of Baja California, studies have been done about heavy metals in water (Sañudo-Wilhelmy and Flegal, 1991; 1996; Segovia-Zavala *et al.*, 1998;

e identificar otros procesos que determinen su variabilidad en el ambiente costero de Baja California, se han realizado estudios de metales pesados en agua (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1991; 1996; Segovia-Zavala *et al.*, 1998; Delgadillo *et al.*, 2001), en sedimentos (Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1994a; Villaescusa-Celaya *et al.*, 1997; 2000) y en organismos (Gutiérrez-Galindo y Flores-Muñoz, 1986; Martin *et al.*, 1988; Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1994b; Muñoz-Barbosa *et al.*, 2000; Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa, 2001). Sin embargo, con respecto a los estudios en organismos no ha existido consistencia en cuanto al tipo de trabajo, los metales que se estudian y la continuidad con que se realizan. En general, se ha encontrado que las distribuciones espaciales de Ag y Pb en la costa noroccidental de Baja California se encuentran estrechamente ligadas a las actividades del hombre y presentan concentraciones altas (en agua, sedimentos y organismos) en la frontera México-EUA (Baja California-California).

Algunos de los trabajos previamente mencionados pertenecen a investigaciones que fueron diseñadas para determinar la distribución espacial de los contaminantes. La mayoría han sido efímeros y no han proporcionado mucha información acerca de las tendencias de largo periodo de los mismos contaminantes (Stephenson y Leonard, 1994). En la actualidad es necesario realizar estudios para investigar los procesos que determinan la distribución espacial de la concentración de metales en mejillones, en particular de mercurio, hierro, cobalto y níquel. Esto generará información que permitirá identificar tendencias espaciales y temporales de largo periodo de estos elementos, las cuales son muy importantes para implementar y apoyar políticas en relación a la protección del ambiente costero. De la misma forma, estos trabajos permiten aportar información de referencia, en condiciones locales, para conocer la evolución de la contaminación por metales pesados en el área examinada. El objetivo de este estudio es caracterizar la distribución espacial de las concentraciones de Hg, Fe, Co y Ni en el tejido blando de *Mytilus californianus* en algunos sitios de la costa noroccidental de Baja California.

Materiales y métodos

Descripción del área de estudio

El área de estudio fue la zona costera desde la frontera México-Estados Unidos (Tijuana-San Diego) hasta la Bahía San Quintín (300 km al sur de la frontera) (fig. 1). Esta zona se encuentra dentro de la parte sur del área conocida como la Cuenca del Sur de California, misma que se extiende, de este a oeste, desde la línea de costa hasta el sistema de la Corriente de California y, de norte a sur, desde Punta Concepción, California hasta Cabo Colonet, Baja California (Mearns, 1973).

En esta área las surgencias se presentan durante todo el año y las más intensas ocurren de abril a julio. Las aguas provienen de profundidades inferiores a los 100 metros y la extensión hacia el mar de la estructura horizontal superficial

Delgadillo *et al.*, 2001), sediments (Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1994a; Villaescusa-Celaya *et al.* 1997; 2000) and organisms (Gutiérrez-Galindo and Flores Muñoz, 1986; Martin *et al.*, 1988; Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1994b; Muñoz-Barbosa *et al.*, 2000; Gutiérrez-Galindo and Muñoz-Barbosa, 2001). However, regarding studies on organisms, there has been a lack of consistency about the kind of work, the metals studied and their continuity. In general, there has been found that the spatial distribution of Ag and Pb in the northwest coast of Baja California are closely related to human activities and exhibit high concentrations (in water, sediments and organisms) in the Mexico-USA border (Baja California-California).

Some of the works previously mentioned belong to researches that were designed to determine the spatial distribution of pollutants. Most of them have been ephemeral and have not given enough information about the long-term tendencies for the same pollutants (Stephenson and Leonard, 1994). Currently, it is necessary to perform studies in order to search for the processes that determine the spatial distribution of the concentration of metals in mussels, particularly mercury, iron, cobalt and nickel. These will generate information for the identification of long-term spatial and temporal tendencies for such elements, which are important for the implementation and support of policies related to the coastal environment protection. In the same way, these works would allow giving local reference information in order to know the evolution of heavy metal pollution in the studied area. The aim of this study is to characterize the spatial distribution of the concentrations of Hg, Fe, Co and Ni in the soft tissue of *Mytilus californianus* in some localities of the northwest coast of Baja California.

Material and methods

Description of the study area

The study area is the coastal zone from the Mexico-USA border (Tijuana-San Diego) to San Quintín (300 km south of the border) (fig. 1). This zone is within the southern area of the Southern California Bight which extends in an east-west direction, from the coastline to the California Current system and in a north-west direction, from Punta Concepción, California, to Cabo Colonet, Baja California (Mearns, 1973).

Upwelling is present throughout the year in the area but the most severe occur from April to July. Waters come from depths less than 100 m and the extension of the typical surface horizontal structure towards the sea is approximately observed up to 50 km off the coast (Gómez-Valdez, 1983).

The hydrodynamics of the study zone is complex; the ocean current pattern is formed by a system dominated by the California Current that transports water southwards (Lynn *et al.*, 1982). The main sources of fresh water to the coastal zone are the discharges of wastewaters from the metropolises of San Diego and Tijuana (Segovia-Zavala *et al.*, 1998).

típica de surgencias se observa hasta 50 km mar adentro, aproximadamente (Gómez-Valdez, 1983).

La hidrodinámica de la zona de estudio es compleja, el patrón de corrientes se encuentra constituido por un sistema en el que la Corriente de California predomina transportando agua hacia el sur (Lynn *et al.*, 1982). Los mayores aportes de agua dulce a la zona costera son las descargas de aguas residuales de las metrópolis de San Diego y Tijuana (Segovia-Zavala *et al.*, 1998).

Muestreo de organismos

Durante febrero y julio de 1994 se efectuaron muestreos de *M. californianus* en ocho localidades distribuidas a lo largo de 300 km de costa, desde Punta Bandera (10 km al sur de la frontera México-EUA) hasta San Quintín (fig. 1). En cada una de las estaciones se colectaron 50 organismos. Los muestreos se efectuaron de un mismo manto y se trató de muestrear organismos de tamaño similar (40–60 mm) para minimizar la variación en la concentración de metales debida a la talla, y a un mismo nivel de marea para evitar las diferencias debidas al tiempo de exposición (Coleman, 1980). Inmediatamente después de la recolecta los organismos fueron transferidos a bolsas de polietileno de cierre hermético previamente lavadas con agua deionizada. Enseguida se colocaron en hieleras y se transportaron al laboratorio donde fueron congeladas a -20°C hasta su análisis posterior. La disección, medición y pesado de los organismos está descrita en Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa (2001).

Análisis químico y cuantificación de metales en organismos

Para el análisis de mercurio se tomaron 5 g de tejido blando húmedo y se transfirieron a vasos de precipitado de vidrio de 25 ml, se les adicionaron 10 ml de HNO_3 concentrado (grado metal traza), se taparon con vidrios de reloj y se dejaron a temperatura ambiente por 12 horas. Posteriormente se calentaron 50°C por 2 horas aproximadamente y se pusieron a reflujo a $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas. Más tarde se enfriaron, se les adicionaron 15 ml de H_2O deionizada y 5 ml de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ al 5%. Finalmente, el digerido se diluyó a 50 ml con H_2O deionizada, se agitó y se dejó estabilizar por lo menos durante 20 minutos. La digestión para el análisis de Fe, Co y Ni se realizó de acuerdo al método de Stephenson *et al.* (1979). Para determinar el porcentaje de humedad de las muestras se tomó 1 g de cada una de ellas y se puso a secar a 70°C durante 72 horas.

La concentración de mercurio se determinó mediante la técnica de vapor frío usando un espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian modelo SpectrAA 220 equipado con un generador de vapor VGA-77. Para la determinación de Fe, Co y Ni se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Varian modelo SpectrAA 880. En el caso del Fe se utilizó flama de aire-acetileno y, para Co y Ni, un horno de grafito con corrector de fondo Zeeman. Para evaluar la calidad de los procedimientos analíticos empleados, por cada 15 muestras se

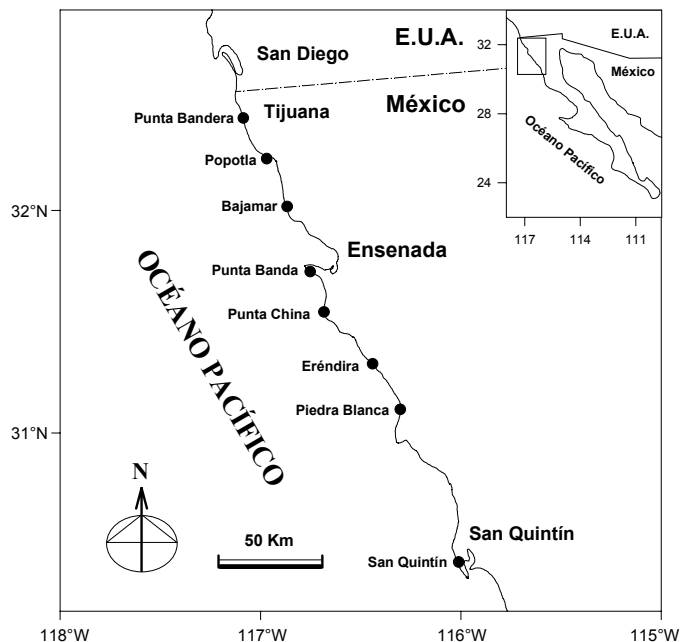


Figura 1. Área de estudio y localidades de muestreo de *Mytilus californianus*.

Figure 1. Study area and sampling localities of *Mytilus californianus*.

Sampling of organisms

During February and July 1994 samples of *M. californianus* were collected in eight localities distributed along 300 km of coastline, from Punta Bandera (10 km south of the Mexico-USA border) to San Quintín (fig. 1). Fifty organisms were collected at each station. Samples were extracted from the same bed, trying to collect organisms of similar size (40–60 mm) in order to minimize the variation in the concentration of metals due to size, and at the same tidal level to avoid differences due to the time of exposure (Coleman, 1980). Immediately after being collected, the organisms were transferred to hermetic polyethylene bags that were previously washed with deionized water. Afterwards, they were stored in ice chests and transported to the laboratory where they were frozen at -20°C until posterior analysis. The dissection, measure and weigh procedures of the organisms is described in Gutiérrez-Galindo and Muñoz-Barbosa (2001).

Chemical analysis and quantification of metals in organisms

For the analysis of mercury, 5 g of wet soft tissue were taken and transferred to 25-ml glass beakers and 10 ml of concentrated HNO_3 (trace metal grade) were added; then they were closed with a clock glass and kept at room temperature for 12 hours. Afterwards, they were heated at 50°C for 2 hours approximately and then they underwent reflux at $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$ during 4 hours. Then, samples were cooled down and 15 ml of deionized H_2O and 5 ml of 5% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ were added. Finally, the digested material was diluted to 50 ml with deionized water, stirred and left to stabilize for at least 20 minutes. The

analizaron dos estándares de referencia de tejido, el NIST Oyster tissue 1566a y el CRM-2976 de la National Oceanic and Atmospheric Administration de los EUA (NOAA) y un blanco de procedimiento (tabla 1).

Análisis estadístico

Para detectar diferencias estadísticamente significativas entre localidades de muestreo, en las concentraciones de los elementos en los mejillones, se usó la prueba paramétrica de análisis de varianza (ANOVA) seguida de la prueba *a posteriori* Student-Newman-Keuls. Previamente, para cubrir los requisitos necesarios del análisis de varianza paramétrico se aplicaron pruebas de homogeneidad de varianzas (Prueba de Bartlett) y de normalidad (Kolmogorov-Smirnov). Se realizaron análisis de correlación Producto-Momento de Pearson para buscar las posibles asociaciones entre las diferentes variables (concentración de metales, talla, peso húmedo). Para identificar grados de similitud entre estaciones de muestreo y entre distribuciones espaciales de metales se realizaron análisis de agrupamiento jerárquico (Hierarchical Clustering). Para estos dos últimos análisis se utilizó la transformación $\log_{10}$ de la concentración de metales.

Resultados

Patrones de distribución de metales pesados

Las distribuciones espaciales de Hg en los mejillones en febrero y julio muestran gradientes de norte a sur bien definidos (fig. 2). Punta Bandera registró los mayores valores de Hg durante febrero (0.331) y julio (0.168). Los valores más bajos se observaron en los mejillones de San Quintín (0.094) durante febrero y en los de Eréndira (0.053) en julio. Para ambos meses se encontró que las concentraciones de Hg en el

digestión for the analysis of Fe, Co and Ni was done according to Stephenson *et al.* (1979). To determine the humidity percentage in the samples, 1 g of each one of them was taken and left to dry at 70°C during 72 hours.

The concentration of mercury was determined according to the cold vapor technique using an atomic absorption spectrophotometer Varian model SpectrAA220 equipped with a VGA-77 vapor generator. For the determination of Fe, Co and Ni, an atomic absorption spectrophotometer Varian model SpectrAA880 was used. For the case of Fe, air-acetylene flame was used, while for Co and Ni a graphite oven with Zeeman bottom corrector was used. To evaluate the quality of the analytical procedures used, for every 15 samples, two tissue reference standards were analyzed, a NIST Oyster tissue 1566a and a NOAA CRM-2976, and one procedure blank (table 1).

Statistical analysis

To detect statistical significant differences among sampling localities in the elemental concentrations in the mussels, the parametric variance analysis test (ANOVA) was used, followed by the *a posteriori* Student-Newman-Keuls test. Previously, to accomplish the requirements of the parametric variance analysis, tests for homogeneity of variance were performed (Bartlett's test) as well as normality tests (Kolmogorov-Smirnov). Pearson's Product-Moment correlation analyses were done to look for possible associations among the different variables (metal concentrations, size, wet weight). To identify degrees of similarity among sampling stations and among spatial metal distributions, hierarchical clustering analyses were done. The transformation to $\log_{10}$ of the metal concentration values was used for the last two kinds of analyses mentioned.

Results

Distribution patterns of heavy metals

The spatial distributions of Hg in mussels in February and July show well-defined north-south gradients (fig. 2). Punta Bandera showed the highest Hg values during February (0.331) and July (0.168). The lowest values were observed in mussels from San Quintín (0.094) during February and in those from Eréndira (0.053) in July. The Hg concentrations in mussels were found to be significantly higher ($P < 0.01$) in the northern localities for both months.

The spatial distribution of Co showed higher concentrations in mussels from localities in the central-south area (fig. 3). The highest values were observed in organisms from Punta China (2.06) in February and Piedra Blanca (2.98) during July. The lowest concentrations were found in mussels from Punta Banda (0.84) during February and from Punta Bandera (0.59) in July. The analysis of variance indicates that any significant differences were observed in February ($P < 0.01$) among the examined localities. However, in July the

Tabla 1. Comparación de concentraciones medias de metales traza ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) entre muestras de control certificadas por el *National Institute of Standards and Technology* (NIST) y lo obtenido en este trabajo.

Table 1. Comparison of the mean concentrations of trace metals ($\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight) between control samples certified by the National Institute of Standards and Technology (NIST) and those obtained in this work.

Metal	Este estudio media $\pm$ d.s.	NIST <i>Mussel tissue</i> CRM 2976 media $\pm$ i.e.
Co	0.56 $\pm$ 0.01	0.61 $\pm$ 0.02
Hg	0.062 $\pm$ 0.011	0.061 $\pm$ 0.036
Ni	0.86 $\pm$ 0.08	0.93 $\pm$ 0.12
NIST <i>Oyster tissue</i> 1566a		
Fe	416 $\pm$ 18	539 $\pm$ 15

d.s. Desviación estándar (standard deviation).

i.e. Incertidumbre expandida (expanded uncertainty; Taylor and Kuyatt, 1994).

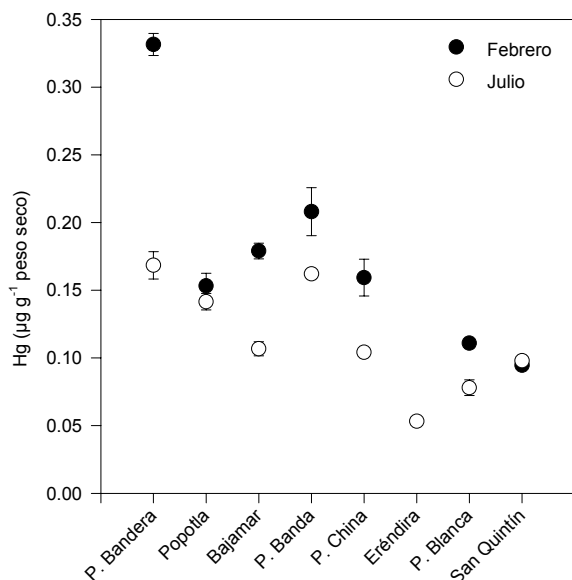


Figura 2. Distribución espacial de mercurio en *M. californianus* durante febrero y julio de 1994. Las barras verticales representan ± 1 error estándar y cada punto es la media de tres réplicas de 15 organismos cada una.

Figure 2. Spatial distribution of mercury in *M. californianus* during February and July 1994. Vertical bars represent ± 1 standard error and each dot is the mean value of three replicates of 15 organisms each.

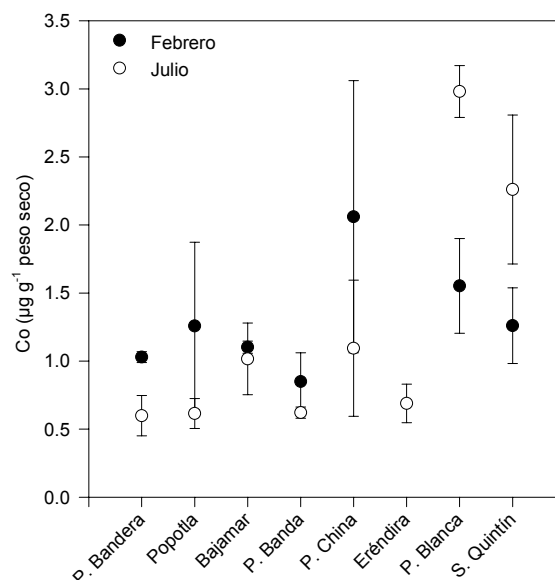


Figura 3. Distribución espacial de cobalto en *M. californianus* durante febrero y julio de 1994. Las barras verticales representan ± 1 error estándar y cada punto es la media de tres réplicas de 15 organismos cada una.

Figure 3. Spatial distribution of cobalt in *M. californianus* during February and July 1994. Vertical bars represent ± 1 standard error and each dot is the mean value of three replicates of 15 organisms each.

mejillón fueron significativamente mayores ($P < 0.01$) en las localidades del norte.

La distribución espacial de Co presentó mayores concentraciones en los mejillones de las localidades de la parte centro-sur del área (fig. 3). Los valores más altos se observaron en los organismos colectados en Punta China (2.06) en febrero y en Piedra Blanca (2.98) durante julio. Las menores concentraciones se registraron en los mejillones de Punta Banda (0.84) durante febrero y en los de Punta Bandera (0.59) en julio. El análisis de varianza indica que en febrero no se observaron diferencias significativas ($P < 0.01$) entre las localidades examinadas. Sin embargo, en julio los valores de Co en Piedra Blanca y San Quintín fueron significativamente mayores que en el resto de las localidades.

El Ni, en febrero y julio, presentó una distribución espacial irregular y sin tendencias definidas (fig. 4). Los mayores valores se registraron en los mejillones de Punta Bandera (2.07) en febrero y en los de San Quintín (1.83) en julio. Los valores más bajos se observaron en los organismos de Piedra Blanca (0.79) en febrero y en los de Eréndira (0.58) en julio. Popotla y Bajamar presentaron concentraciones de Ni en los organismos significativamente mayores ($P < 0.01$) a la detectada en los mejillones de Eréndira durante julio. A excepción de ésta, no se encontró ninguna otra diferencia significativa entre localidades.

La distribución espacial de Fe en febrero presentó mayores concentraciones en los mejillones de Punta Bandera y Bajamar (515 y 504, respectivamente), localidades ubicadas en la parte norte, y en los organismos de Piedra Blanca y San Quintín (392 y 408, respectivamente), estaciones localizadas en la parte sur de la zona de estudio (fig. 5). Las menores concentraciones de

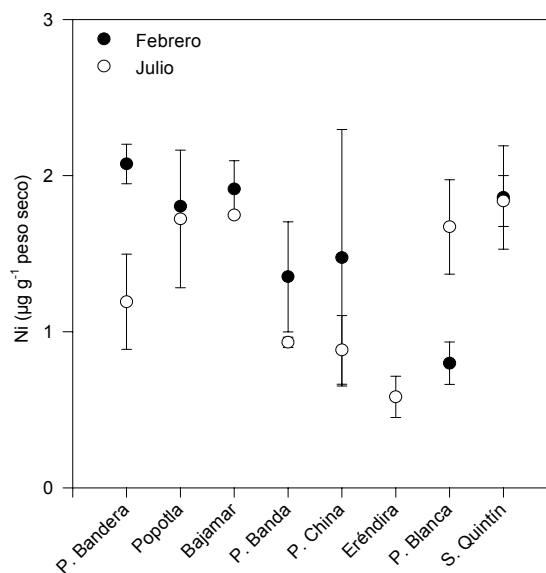


Figura 4. Distribución espacial de níquel en *M. californianus* durante febrero y julio de 1994. Las barras verticales representan ± 1 error estándar y cada punto es la media de tres réplicas de 15 organismos cada una.

Figure 4. Spatial distribution of nickel in *M. californianus* during February and July 1994. Vertical bars represent ± 1 standard error and each dot is the mean value of three replicates of 15 organisms each.

values for Co were significantly higher in Piedra Blanca and San Quintín than in the rest of the localities.

In February and July, Ni showed an irregular spatial distribution besides any defined tendencies (fig. 4). The highest values were recorded in mussels from Punta Bandera (2.07) in February and in those from San Quintín (1.83) in July. The

este elemento se ubicaron en los mejillones de las localidades del centro del área investigada. Sin embargo, a pesar de ser una localidad del centro del área de estudio, Punta China registró los mayores niveles de Fe en los organismos durante febrero (1142) y julio (529). Los valores más bajos de Fe se presentaron en los mejillones de Punta Banda en febrero (186) y julio (72).

Correlación entre concentraciones de metales y características biológicas de los mejillones

La matriz de correlación Producto-Momento de Pearson entre las concentraciones de Hg, Co, Ni y Fe en el tejido blando de *M. californianus*, las características biológicas y la distancia a una zona de influencia antropogénica considerable (DZIAC) (Punta Bandera) para febrero y julio se describen en la tabla 2. Los resultados indican que en febrero ninguna de las características biológicas (talla, peso húmedo e índice de condición) correlacionaron significativamente ($P < 0.05$) con los metales analizados en este estudio. Asimismo, los resultados señalan la no existencia de correlación significativa entre la variable DZIAC y los metales examinados. En febrero, el análisis estadístico mostró una sola correlación significativa ($r = 0.84$, $P < 0.05$) entre Fe y Co.

En julio se presentaron correlaciones significativas entre Hg y el peso húmedo del organismo ($r = 0.73$, $P < 0.05$), así como también entre el Co y la variable DZIAC ($r = 0.74$, $P < 0.05$) (tabla 2). Los resultados no indican la existencia de alguna correlación entre los metales analizados, en julio. En cuanto a las características biológicas, se detectaron correlaciones significativas entre la talla y el índice de condición ($r = 0.88$, $P < 0.05$), así como también entre la talla y el peso húmedo ($r = 0.74$, $P < 0.05$) y entre el peso húmedo y el índice de condición ($r = 0.75$, $P < 0.05$) del organismo.

Resultados del análisis de correlación de Pearson entre metales, y análisis de agrupamiento entre metales y entre localidades de muestreo

Para efecto de integrar conocimiento sobre el comportamiento de los metales pesados en la costa noroccidental de Baja California mediante el uso de *M. californianus* como bio-monitor, se realizaron análisis estadísticos que incluyeran los valores de Co, Fe, Ni y Hg de este trabajo con los valores de Ag, Al, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb y Zn obtenidos por Muñoz-Barbosa *et al.* (2000). Las concentraciones de los elementos descritos en ambas investigaciones fueron obtenidas a partir de los mismos organismos muestreados durante febrero y julio de 1994 en la zona de estudio.

La matriz de correlación Producto-Momento de Pearson entre la concentración de metales en tejido blando de *M. californianus* para febrero y julio se presentan en la tabla 3, el análisis de agrupamiento entre metales para febrero y julio se muestra en la figura 6 y el dendograma del análisis de agrupamiento entre localidades se presenta en la figura 7.

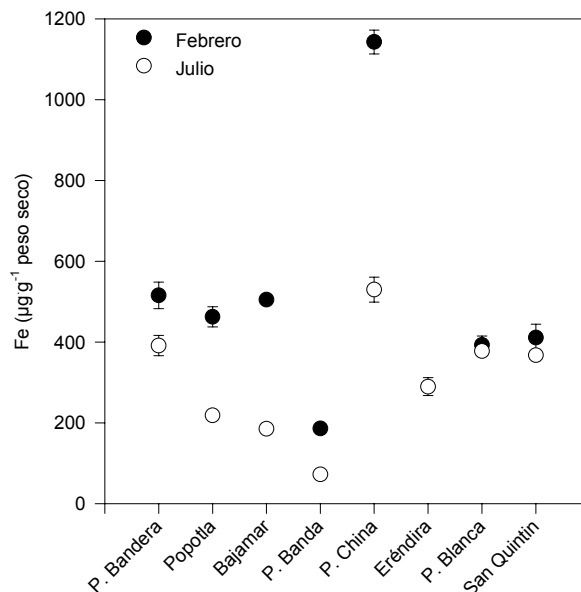


Figura 5. Distribución espacial de hierro en *M. californianus* durante febrero y julio de 1994. Las barras verticales representan ± 1 error estándar y cada punto es la media de tres réplicas de 15 organismos cada una.

Figure 5. Spatial distribution of iron in *M. californianus* during February and July 1994. Vertical bars represent ± 1 standard error and each dot is the mean value of three replicates of 15 organisms each.

lowest values were observed in organisms from Piedra Blanca (0.79) in February and in those from Eréndira (0.58) in July. Popotla and Bajamar had significantly higher ($P < 0.01$) Ni concentrations in the organisms than those detected in mussels from Eréndira during July. Apart from this, any other significant difference among localities was found.

The spatial distribution of Fe in February showed highest concentrations in mussels from Punta Bandera and Bajamar (515 and 504, respectively), sites located in the north side, as well as in organisms from Piedra Blanca and San Quintín (392 and 408, respectively) which are located in the south part of the study zone (fig. 5) The lowest concentrations of this element were located in mussels from localities at the center of the study area. However, in spite of being a central locality, Punta China recorded the highest Fe levels in organisms during February (1142) and July (529). The lowest Fe values were found in mussels from Punta Bandera in February (186) and July (72).

Correlation between metal concentration and biological characteristics of mussels

The Pearson's Product-Moment correlation matrix among the concentrations of Hg, Co, Ni and Fe in the soft tissue of *M. californianus*, the biological characteristics and the distance to a considerable anthropogenic influence zone (DZIAC) (Punta Bandera) for February and July are described in table 2. The results indicate that in February none of the biological characteristics (size, wet weight and condition index) correlated significantly ($P < 0.05$) with the metals analyzed in this study.

Tabla 2. Matriz de correlación Producto-Momento de Pearson entre la concentración de metales en tejido blando de *M. californianus*, características biológicas y distancia a una zona de influencia antropogénica considerable (Punta Bandera) para febrero ($n = 7$) y julio ($n = 8$) de 1994. Las correlaciones marcadas (*) son significativas a $P < 0.05$.

Table 2. Pearson's Product-Moment correlation matrix among concentration of metals in soft tissue of *M. californianus*, biological characteristics and distance to a considerable anthropogenic influence zone (Punta Bandera) for February ($n = 7$) and July ($n = 8$) 1994. The correlations marked (*) are significant at $P < 0.05$.

	Febrero							
	Co	Fe	Ni	Hg	Talla	P.H.	DZIAC	I.C.
Co	1.00							
Fe	*0.84	1.00						
Ni	-0.38	0.08	1.00					
Hg	-0.44	-0.02	0.46	1.00				
Talla	0.33	0.43	0.38	0.08	1.00			
P.H.	0.03	0.40	0.72	0.65	0.63	1.00		
DZIAC	0.30	-0.07	-0.40	-0.75	-0.37	-0.46	1.00	
I.C.	-0.13	0.06	0.65	0.26	0.18	0.69	0.20	1.00

	Julio							
	Co	Fe	Ni	Hg	Talla	P.H.	DZIAC	I.C.
Co	1.00							
Fe	0.37	1.00						
Ni	0.52	-0.07	1.00					
Hg	-0.49	-0.32	0.07	1.00				
Talla	-0.51	0.58	-0.52	0.14	1.00			
P.H.	-0.50	0.28	-0.29	*0.73	*0.74	1.00		
DZIAC	*0.74	0.28	0.12	-0.65	-0.47	-0.66	1.00	
I.C.	-0.63	0.33	-0.68	0.27	*0.88	*0.75	-0.47	1.00

P.H. = Peso húmedo.
P.H. = Wet weight.

DZIAC = Distancia a zona de influencia antropogénica considerable.
DZIAC = Distance to a considerable anthropogenic influence zone.

I.C. = Índice de condición.
I.C. = Condition index.

Tabla 3. Matriz de correlación Producto-Momento de Pearson entre la concentración de metales en tejido blando de *M. californianus* para febrero ($n = 7$) y julio ($n = 8$) de 1994. Las correlaciones marcadas (*) son significativas a $P < 0.05$.

Table 3. Pearson's Product-Moment correlation matrix between the concentration of metals in soft tissues of *M. californianus* for February ($n = 7$) and July ($n = 8$) 1994. The correlations marked (*) are significant at $P < 0.05$.

	Febrero					Julio			
	Co	Fe	Ni	Hg		Co	Fe	Ni	Hg
**Ag	-0.40	-0.05	0.53	*0.93	**Ag	-0.49	-0.04	0.10	*0.72
**Al	0.71	*0.94	0.31	0.09	**Al	0.04	*0.88	-0.06	-0.04
**Cd	*0.78	0.44	-0.74	-0.64	**Cd	0.69	0.08	-0.10	-0.61
**Cr	0.22	0.51	0.65	0.15	**Cr	0.34	0.03	*0.78	0.41
**Cu	0.48	0.70	0.23	0.50	**Cu	-0.01	0.07	0.55	0.68
**Mn	*0.87	*0.96	-0.12	-0.07	**Mn	0.43	*0.92	-0.20	-0.39
**Pb	-0.36	-0.07	0.44	*0.89	**Pb	-0.34	-0.50	-0.15	*0.77
**Zn	0.26	0.49	0.11	0.63	**Zn	0.31	-0.24	*0.74	0.37

**Muñoz-Barbosa et al. (2000).

Discusión

Las localidades estudiadas de la costa noroccidental de Baja California, difieren en densidad poblacional y su medio ambiente marino ha sido utilizado para actividades recreativas, comerciales, pesqueras e industriales, las cuales han contribuido de alguna manera en la distribución de los aportes de contaminantes a la zona costera. Particularmente, la localidad de Punta Bandera es considerada como una zona de influencia antropogénica por metales (Muñoz-Barbosa *et al.*, 2000).

Diversos autores señalan que la distribución espacial de metales pesados en organismos bivalvos puede ser explicada por la variación de factores interactuantes extrínsecos (patrón de corrientes, proceso de mezcla de aguas de diferente origen, surgencias, productividad, aporte terrígeno por lluvias) que pueden generar diferencias estacionales en la concentración de metales en la columna de agua, y/o por mecanismos de acumulación, almacenamiento y excreción de metales en los organismos (Phillips, 1977; Simkiss y Mason, 1983). Según Frías-Espéricueta *et al.* (1999), los principales factores que regulan las concentraciones de metales pesados en los tejidos de los bivalvos son la cantidad de metales en la columna de agua (disueltos y/o particulados) y algunos parámetros biológicos.

De acuerdo a Latouche y Mix (1982), la talla del organismo puede afectar la concentración de metales pesados en moluscos. Por ejemplo, una relación inversa entre la concentración de metal y la talla puede ser atribuida a la dilución por el crecimiento del organismo. Asimismo, la independencia entre la concentración del metal y la talla sucede cuando existe un balance entre la tasa de incorporación y de excreción en los bivalvos (Usero *et al.*, 1996). Por otro lado, Rainbow (1990) indica que los metales Fe, Zn, Cu, Cr, Co, Mn y Ni juegan un papel importante en la bioquímica como factores enzimáticos, y las correlaciones significativas entre metales y variables biológicas pueden ser debidas a las necesidades bioquímicas y/o al secuestro pasiva de los metales debido a la unión intracelular del elemento.

En este estudio no se encontraron tendencias espaciales definidas en las características biológicas de los organismos analizados. Tanto la talla como el peso húmedo de los organismos presentaron una distribución irregular a lo largo del área de estudio y el índice de condición no mostró tendencias espaciales definidas en la zona estudiada. El análisis de correlación indicó que, en los dos muestreos (febrero y julio), se presentó sólo una correlación significativa entre la concentración de metales y las características biológicas de los organismos (Hg–peso húmedo, $P < 0.05$ y $r = 0.73$) (tabla 2). Esto sugiere que la fisiología del organismo no tuvo influencia en la concentración de metales en sus tejidos y muy probablemente los niveles de metales en el organismo se deban a factores externos.

La distribución espacial de Hg indica que existe un gradiente de norte a sur bien definido. Los valores muestran concentraciones mayores de Hg en Punta Bandera en febrero (0.331) y en julio (0.168) y una concentración menor en San Quintín (0.094) en ambos meses (fig. 2). Esto es debido

En addition, the results show the non-existence of significant correlation between the variable DZIAC and the metals examined. In February, the statistical analysis showed only one significant correlation ($r = 0.84$, $P < 0.05$) between Fe and Co.

Significant correlations occurred in July between Hg and wet weight ($r = 0.73$, $P < 0.05$), as well as between Co and the variable DZIAC ($r = 0.74$, $P < 0.05$) (table 2). Results do not indicate the existence of any correlation among the analyzed metals in July. Regarding the biological characteristics, significant correlations were detected between size and condition index ($r = 0.88$, $P < 0.05$) as well as between wet weight and organism condition index ($r = 0.75$, $P < 0.05$).

Results of the Pearson's correlation analysis among metals and cluster analysis among metals and among samplin sites

With the aim of integrating knowledge about the behavior of heavy metals in the northwest coast of Baja California using *M. californianus* as biomonitor, statistical analyses were performed that included the values for Co, Fe, Ni and Hg from this work and those obtained for Ag, Al, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb and Zn by Muñoz-Barbosa *et al.* (2000). The elemental concentrations described in both works were obtained from the same samples of organisms during February and July 1994 in the study area.

The Pearson's Product-Moment correlation matrix between the concentrations of metals in soft tissue of *M. californianus* for February and July is shown in figure 6. The dendrogram of the cluster analysis among localities is shown in figure 7.

Discussion

The localities in the northwest coast of Baja California studied herein differ in population density, and their marine environment has been used for recreational, commercial, fishing and industrial purposes which have somehow contributed to the distribution of the pollutants poured into the coastal zone. Particularly, the locality of Punta Bandera that is considered as an anthropogenic metal influenced zone (Muñoz-Barbosa *et al.*, 2000).

Several authors point out that the spatial distribution of heavy metals in bivalve organisms can be explained by the variation of extrinsic interacting factors (currents pattern, mixing processes of waters of different origin, upwelling, productivity, runoff) which can generate seasonal differences in the metal concentration in the water column, and/or by organisms' metal accumulation, storage and excretion mechanisms (Phillips, 1977; Simkiss and Mason, 1983). According to Frías-Espéricueta *et al.* (1999), the main factors that regulate the concentrations of heavy metals in bivalve tissues are the quantity of metals in the water column (dissolved and/or particulate) and some biological parameters.

According to Latouche and Mix (1982), the size of the organism can affect the concentration of heavy metals in mollusks. As an example, an inverse relationship between the metal concentration and size can be attributed to the dilution by

posiblemente a que en la zona norte se encuentran los mayores asentamientos humanos, las actividades socio-económicas más desarrolladas y la producción de desechos más importante. El Hg presentó correlaciones positivas significativas ($P < 0.05$), en ambos muestreos, con el Pb (0.93 y 0.72 para febrero y julio, respectivamente) y la Ag (0.89 y 0.77 para febrero y julio, respectivamente), obtenidos por Muñoz-Barbosa *et al.* (2000). Las correlaciones positivas entre estos metales pueden ser debidas a fuentes comunes, también a su covariación en la fase disuelta o particulada, y a mecanismos similares de incorporación de los metales por los organismos (Preston *et al.*, 1972; Phillips, 1980; Broman *et al.*, 1991). Muñoz-Barbosa *et al.* (2000) encontraron que la distribución espacial de las concentraciones de Ag y Pb en *M. californianus* de la costa noroccidental de Baja California podría estar influenciada antropogénicamente a causa de las descargas de aguas residuales y de las emisiones de Pb industrial cerca de la localidad de Punta Bandera. El hallazgo de que las concentraciones de Hg encontradas en este estudio presenten correlaciones significativas, tanto en febrero como en julio, con las concentraciones de Ag y Pb del estudio antes mencionado,

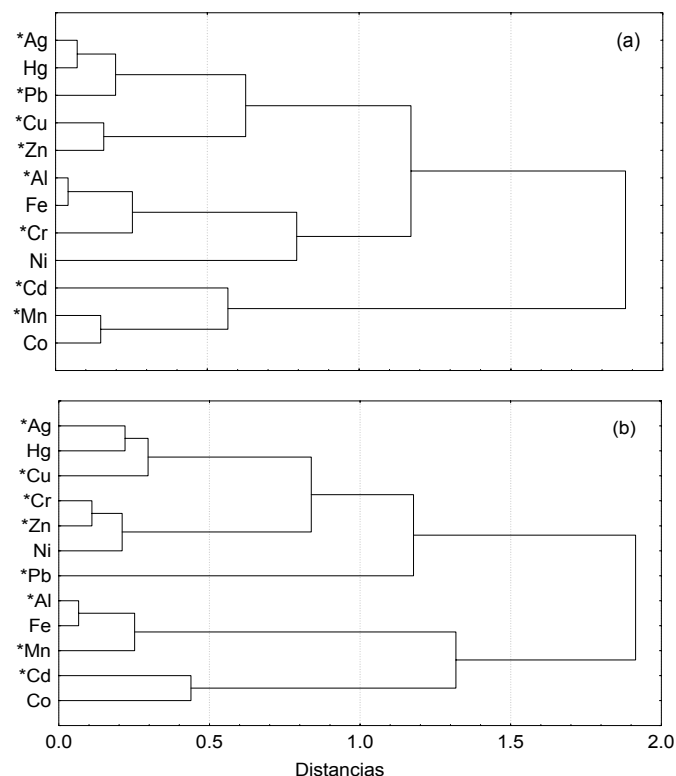


Figura 6. Dendrograma del análisis de agrupamiento entre metales de febrero (a) y julio (b) de 1994. En el análisis se utilizó la transformación $\log_{10}$ de la concentración de metales en tejido blando de *M. californianus*. *Muñoz-Barbosa *et al.* (2000).

Figure 6. Dendrogram of the cluster analysis among metals in February (a) and July (b) 1994. The $\log_{10}$ transformation of the metal concentration in the soft tissue of *Mytilus californianus* was used in the analysis. *Muñoz-Barbosa *et al.* (2000).

the organism's growth. Similarly, an independence between metal concentration and size occurs when there is a balance between the incorporation and the excretion rate in bivalves (Usero *et al.*, 1996). On the other hand, Rainbow (1990) indicates that the metals Fe, Zn, Cu, Cr, Co, Mn and Ni play an important role in the biochemistry as enzymatic factors, and the significant correlations between metals and biological variables can be due to the biochemical needs and/or to the passive sequestration of metals owing to the intracellular union of the element.

In this study any defined spatial tendencies in the biological characteristics of the analyzed organisms were found. As for the size, the wet weight showed an irregular distribution along the study area and the condition index did not show any defined spatial tendencies. The correlation analysis indicated that in both samplings (February and July) there was only one significant correlation between the concentration of metals and the organisms' biological characteristics (Hg-wet weight,

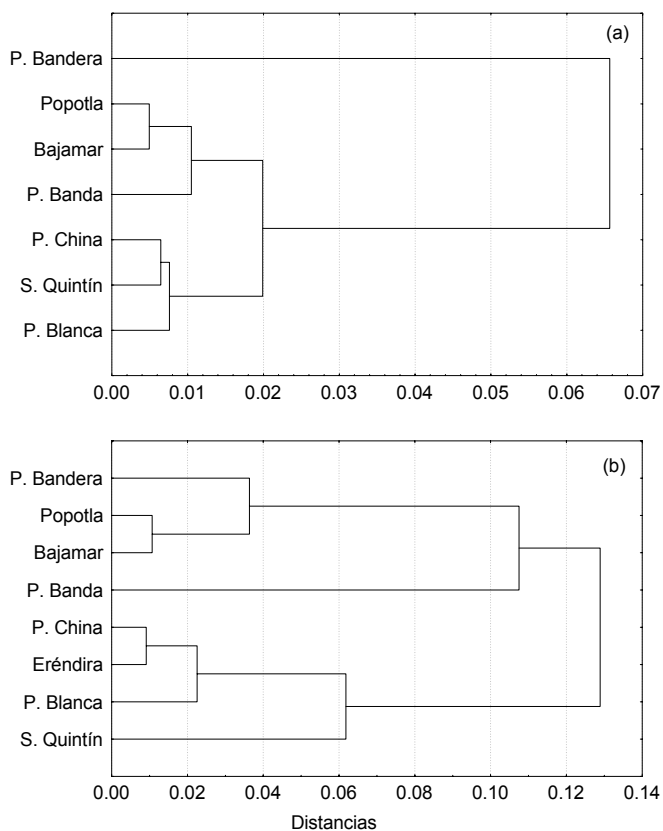


Figura 7. Dendrograma del análisis de agrupamiento entre localidades de muestreo de febrero (a) y julio (b) de 1994. En el análisis se utilizó la transformación $\log_{10}$ de la concentración de metales en tejido blando de *M. californianus*. En esta prueba se utilizaron las concentraciones de metales de este estudio y los metales descritos por Muñoz-Barbosa *et al.* (2000).

Figure 7. Dendrogram of the cluster analysis among sampling localities in February (a) and July (b) 1994. The $\log_{10}$ transformation of the metal concentration in the soft tissue of *Mytilus californianus* was used in the analysis. In this test the concentration of metals from this study and the metals described by Muñoz-Barbosa *et al.* (2000) were used.

sugiere que la distribución espacial de Hg podría también estar influenciada antropogénicamente.

Gutiérrez-Galindo y Flores-Muñoz (1986), en un estudio realizado con *M. californianus* para las mismas localidades de la zona, encontraron gradientes similares a los encontrados en este estudio, sin embargo, reportaron concentraciones de Hg mayores (0.27–0.95 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) a las de este trabajo (0.053–0.331 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco). Lo anterior indica que se ha presentado una disminución en cuanto a la biodisponibilidad de Hg en el área examinada. Esta disminución pudo ser consecuencia de una mejora en el tratamiento de aguas residuales o de un decremento general en las fuentes de este metal hacia la zona. Por otro lado, en ningún caso la concentración de Hg en el tejido de los mejillones analizados en este estudio excedió el nivel permitido (0.5 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo) en algunos países para su consumo humano (WHO, 1976).

El cobalto mostró, en ambos muestreos, cierta tendencia a presentar concentraciones mayores en el sur y menores en el norte de la zona de estudio (fig. 3). De la misma manera que el cobalto en este trabajo, Muñoz-Barbosa *et al.* (2000), en la misma zona de estudio encontraron gradientes bien definidos con concentraciones de cadmio, altas en el sur y bajas en el norte. Como consecuencia de que en el océano el Cd está involucrado en un proceso de regeneración similar al de la materia orgánica, y los fenómenos de surgencia afectan su concentración en la zona costera de la misma manera que a los nutrientes (Stephenson *et al.*, 1979), los gradientes de Cd fueron atribuidos al fenómeno de la surgencia. En el muestreo de febrero, el cobalto presentó una correlación significativa ($P < 0.05$, $r = 0.78$) con las concentraciones de Cd obtenidas por Muñoz-Barbosa *et al.* (2000), y en julio se presentó una correlación relativamente alta aunque no significativa ($r = 0.69$). Esto sugiere que al menos parte de la variabilidad del Co podría estar relacionada con el fenómeno de surgencia. Los niveles de cobalto en este estudio (0.59–2.98 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) exceden a las concentraciones reportadas por Manly *et al.* (1996) para un lugar pristino en el sur de Chile (0.7–1.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco).

En febrero y julio las concentraciones de Fe en el tejido blando de los mejillones mostraron, en general, concentraciones mayores en la zona norte (Punta Bandera a Bajamar) y en el sur (Piedra Blanca y San Quintín) (fig. 5). Las menores concentraciones de Fe en los organismos se registraron en el centro de la zona de estudio (Punta Banda). Sin embargo, también en el centro del área de estudio, Punta China registró las más altas concentraciones de Fe en ambos meses. Esta localidad se ha caracterizado por una importante extracción de material pétreo para fines de uso en la industria cementera instalada en Ensenada, Baja California. La explotación y posterior embarque de este producto en la zona puede ser la explicación de las altas concentraciones de Fe en la localidad. Las concentraciones de Al y Mn reportadas por Muñoz-Barbosa *et al.* (2000) presentan una distribución espacial casi idéntica a la de Fe de este estudio, incluida la característica de presentar las más altas concentraciones en Punta China. Las correlaciones

$P < 0.05$ and $r = 0.73$) (table 2). This suggests that the physiology of the organism did not have any influence on the metal concentration in its tissues and, quite probably, the metal levels in the organism are due to external factors.

The spatial distribution of Hg indicates that there is a well-defined north-south gradient. The values show higher Hg concentrations for Punta Bandera in February (0.331) and July (0.168), and a lower concentration in San Quintín (0.094) during both months (fig. 2). This is possibly due to the north zone having the biggest human settlements, the most developed socio-economic activities and the most important waste production. Mercury had significant positive correlations ($P < 0.05$) in both samplings with the Pb (0.93 and 0.72 for February and July, respectively) and Ag values (0.89 and 0.77 for February and July, respectively) obtained by Muñoz-Barbosa *et al.* (2000). The positive correlations between these metals can be owed to common sources as well as to their covariation in the dissolved or particulated phase, and to similar mechanisms for the incorporation of metals by organisms (Predston *et al.*, 1972; Phillips, 1980; Browman *et al.*, 1991). Muñoz-Barbosa *et al.* (2000) found that the spatial distribution of the Ag and Pb concentrations in *M. californianus* from the northwest coast of Baja California could be anthropogenically influenced due to the discharge of wastewaters and the emissions of industrial Pb close to the locality of Punta Bandera. The significant correlations of the Hg concentrations obtained in this study in February and July with the Ag and Pb concentrations from the study previously mentioned suggests that the spatial distribution of Hg could also be influenced anthropogenically.

Gutiérrez-Galindo and Flores-Muñoz (1986) in a study done with *M. californianus* for the same localities of the zone found similar gradients to those reported in this study, however, they reported higher Hg concentrations (0.27–0.95 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight) than those found in this work (0.053–0.331 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight). This suggests a decrease in the Hg availability in the examined area that could be a consequence of an enhanced wastewater treatment, or to a general decrement in the sources of this metal to the zone. On the other hand, in any case the concentration of Hg in the tissue of mussels analyzed in this study did not exceed the level allowed in some countries for human consumption (0.5 $\mu\text{g g}^{-1}$ wet weight) (WHO, 1976).

In both samplings cobalt showed a certain tendency to have higher concentrations in the south and lower in the north of the study zone (fig. 3). Similarly to cobalt in this work, Muñoz-Barbosa *et al.* (2000), for the same study zone found well-defined gradients with higher cadmium concentrations in the south and lower ones in the north. As a consequence of Cd in the ocean being involved in regeneration processes such as that of the organic matter, and of upwelling processes affecting its distribution in the coastal zone as they do affect nutrients (Stephenson *et al.*, 1979), the gradients for Cd were attributed to upwelling phenomena. In the sampling of February, cobalt

entre los metales de ambos estudios fueron significativas ($P < 0.05$) en ambos muestreos. En febrero se presentaron coeficientes de correlación para Fe-Al y Fe-Mn de 0.94 y 0.96, respectivamente, mientras que en julio se obtuvieron éstos fueron de 0.88 y 0.92, respectivamente. Las asociaciones entre estos metales se deben a que los tres son de origen terrígeno. Además, sus distribuciones espaciales son muy estables debido a que sus relativas altas concentraciones no permiten que procesos antropogénicos alteren de manera significativa sus concentraciones naturales.

Para el Ni en *M. californianus*, los valores indicaron una distribución espacial no definida en ambos meses de muestreo. Los valores mayores de Ni fueron registrados en Punta Bandera y en San Quintín, y los valores menores en Piedra Blanca y Eréndira (fig. 4.).

El dendograma del análisis de agrupamiento entre metales identifica varios grupos durante febrero y julio (fig. 6a y b). El Hg se agrupa con la Ag y el Pb en febrero y con la Ag en julio, lo que nos indica que sus distribuciones son similares y que tienen un posible origen común. Considerando como antropogénicos a la Ag y el Pb, este análisis apoya aún más la idea del origen antropogénico del Hg. La similitud entre las distribuciones de estos metales puede deberse a que los aportes de estos elementos a la zona costera están asociados a zonas mayormente urbanizadas como las que se presentan en la parte norte del la zona de estudio. Geográficamente tienen una fuente común, y esto puede producir las distribuciones espaciales similares y su agrupamiento en este análisis.

Lo mismo sucede con el Fe que se asocia con el Al en febrero y con el Al y Mn en julio (fig. 6b). Como en el caso anterior, el origen común (terrígeno) de estos metales produce la covariación entre ellos y su agrupamiento en el dendograma. En el dendograma también se observa la asociación entre el Co y el Cd.

En el dendograma del análisis de agrupamiento entre localidades se identifican, para febrero y julio, tres grupos (fig. 7a, b). En general, el primer grupo incluye las localidades del norte, el segundo las localidades del centro y el tercer grupo las localidades del sur de la zona. La integración de estas tres zonas se debe principalmente a la covarianza entre las distribuciones espaciales de Hg, Ag, Pb y entre las de Fe, Al y Mn, en los muestreos realizados. Si se toma en cuenta sólo a los metales antropogénicos (Hg, Ag y Pb), el análisis de agrupamiento sugiere que se tiene una zona impactada antropogénicamente (zona norte), otra zona de transición (zona centro) y una zona sin impacto (zona sur).

Referencias

- Beliaeff, B., O'Connor, T.P., Daskalakis, D.K. and Smith, P.J. (1997). U.S. mussel watch data from 1986 to 1994: Temporal trend detection at large spatial scales. *Environ. Sci. Technol.* 37: 1411–1415.

had a significant correlation ($P < 0.05$, $r = 0.78$) with the Cd concentrations obtained by Muñoz-Barbosa *et al.* (2000), and in July there was a relatively high correlation although it was not significant ($r = 0.69$). This suggests that at least part of the variability of Co could be attributed to upwelling. The cobalt levels in this study ($0.59\text{--}2.98\ \mu\text{g g}^{-1}$ dry weight) exceed those concentrations reported by Manly *et al.* (1996) for a pristine site in southern Chile ($0.7\text{--}1.7\ \mu\text{g g}^{-1}$ dry weight).

In February and July the concentrations of Fe in the soft tissue of mussels showed, in general, higher concentrations in the northern (Punta Bandera to Bajamar) and the southern zones (Piedra Blanca and San Quintín) (fig. 5). The lowest Fe concentrations in the organisms were recorded in the center of the study zone (Punta Banda). However, also in the center of the study area, Punta China recorded the highest concentrations of Fe in both months. This locality has been characterized by an important extraction of petrous material that is used for the cement industry in Ensenada, Baja California. The exploitation and ulterior shipping of this material in the zone could be the explanation of the high Fe concentrations in the locality. The Al and Mn concentrations reported by Muñoz-Barbosa *et al.* (2000) have an almost identical Fe spatial distribution to the one in this study, including the highest concentrations in Punta China. The correlations between metals in both studies were significant ($P < 0.05$) in both samplings. In February, there were correlation coefficients for Fe-Al and Fe-Mn of 0.94 and 0.96, respectively, meanwhile in July these were of 0.88 and 0.92, respectively. The associations between these metals are due to three of them being of terrigenous origin. Moreover, their spatial distributions are very stable owed to their relatively high concentrations not allowing anthropogenic processes to alter their concentrations significantly.

For Ni in *M. californianus*, values indicated a non-defined spatial distribution in both sampling months. The highest Ni values were recorded in Punta Bandera and San Quintín, and the lowest ones were in Piedra Blanca and Eréndira (fig. 4).

The dendrogram of the cluster analysis among metals identified several groups during February and July (fig. 6a and b). Hg clusters with Ag and Pb in February and with Ag in July, indicating similar distributions and a possible common origin. Considering Ag and Pb anthropogenic, this analysis highly supports the idea of the anthropogenic origin of Hg. The similarity among the distributions of these metals could be due to their sources in the coastal zone being associated to highly urbanized areas as those present in the north part of the study zone. Geographically, they have a common source which could be the origin of their similar spatial distributions and their cluster in this analysis.

The same happens with Fe that associates with Al in February, and with Al and Mn in July (fig. 6b). As in the previous case, the common origin (terrigenous) of these metals generates the co-variation among them and their cluster in the dendrogram. In this, an association is also observed between Co and Cd.

- Boalch, R., Chan, S. and Taylor D. (1981). Seasonal variation in the trace metal content of *Mytilus edulis*. Mar. Pollut. Bull., 12(8): 276–280.
- Boyden, C.R. (1977). Effect of size upon metal content of shellfish. J. Mar. Biol. Ass. U.K., 5: 675–714.
- Broman, D., Lindquist, L. and Lundberg, I. (1991). Cadmium and zinc in *Mytilus edulis* L. from Bothnian Sea and the northern Baltic proper. Environ. Pollut., 74: 227–244.
- Cantillo, A.Y. (1998). Comparison of results of Mussel Watch Programs of the United States and France with worldwide mussel watch studies. Mar. Pollut. Bull., 36: 712–717.
- Coleman, N. (1980). The effect of emersion on cadmium accumulation by *Mytilus edulis*. Mar. Pollut. Bull., 11(12): 359–362.
- Delgadillo-Hinojosa, F., Macías-Zamora, J.V., Segovia-Zavala, J.A. and Torres-Valdés, S. (2001). Cadmium enrichment in The Gulf of California. Mar. Chem., 75:109–122.
- Frias-Espericueta, M.G., Osuna-López, J.I., Sandoval-Salazar, G. and López-López, G. (1999). Distribution of trace metals in different tissues of in the rock oyster *Crassostrea iridiscens*: Seasonal variations. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 63: 73–79.
- Gault, N.F.S., Tollandand, E.L.C. and Parker, J.G. (1983). Spatial and temporal trends in heavy metal concentrations in mussels from Northern Ireland coastal waters. Mar. Biol., 77: 307–316.
- Goldberg, E.D. (1975). The mussel watch - a first step in the global marine monitoring. Mar. Pollut., 6: 111.
- Goldberg, E.D., Koide, M., Hodge, V., Flegal, A.R. and Martin, J. (1983). U.S. mussel watch: 1977-78 results on trace metals and radionuclides. Estuar. Coast. Shelf Sci., 16: 69–63.
- Gómez-Valdez, J. (1983). Estructura hidrográfica promedio frente a Baja California. Ciencias Marinas, 9(2): 75–86.
- Gutiérrez-Galindo, E.A. y Flores-Muñoz, G. (1986). Disponibilidad biológica de mercurio en las aguas de la costa norte de Baja California. Ciencias Marinas, 12(2): 85–89.
- Gutiérrez-Galindo, E.A., Flores-Muñoz, G., Ortega-Lara, V. y Villaseca-Celaya, J.A. (1994a). Metales pesados en sedimentos de la costa fronteriza de Baja California (México)–California (EUA). Ciencias Marinas, 20(1): 105–124.
- Gutiérrez-Galindo, E.A., Flores-Muñoz, G., Villaseca-Celaya, J.A. y Arreola-Chimal, A. (1994b). Spatial and temporal variations of arsenic and selenium in a biomonitor (*Modiolus capax*) from the Gulf of California. Mar. Pollut. Bull., 28(5): 330–333.
- Gutiérrez-Galindo, E.A., and Muñoz-Barbosa, A. (2001). Short term temporal variability of Ag, Cd and Cu in *Mytilus californianus* and the effectiveness of this organism as bioindicator. Ciencias Marinas, 27(2): 269–288.
- Haynes, D. and Toohey, D. (1998). The use of transplanted cultured mussels (*Mytilus edulis*) to monitor pollutants along the Ninety Mile Beach, Victoria, Australia III. Heavy Metals. Mar. Pollut. Bull., 30(5): 396–399.
- Latouche, Y.D. and Mix, M.C. (1982). The effects of depuration, size and sex on trace metal levels in bay mussels. Mar. Pollut. Bull., 13(1): 27–29.
- Lobel, P.B., Belkhome, S.P., Jackson, S.E. and Longerich, H.P. (1989). A universal method for quantifying and comparing the residual variability of element concentrations in biological tissues using 25 elements in the mussel *Mytilus edulis* as a model. Mar. Biol., 102: 513–518.
- Lynn, R.J., Bliss, A. and Eber, L.E. (1982). Vertical and horizontal distributions of seasonal mean temperature, salinity, sigma-t, stability, dynamic height, oxygen and oxygen saturation in the California Current, 1950–1978. CalCOFI Atlas 30, 513.
- Manly, R., Blundell, S.P., Fifield, F.W. and McCabe, P.J. (1996). Trace metal concentrations in *Mytilus edulis* L. from the Laguna San Rafael, Southern Chile. Mar. Pollut. Bull., 32(5): 444–448.
- Martin, M., Stephenson, M.D., Smith, D.R., Gutiérrez-Galindo, E.A. and Flores-Muñoz, G. (1988). Use of silver in mussels as a tracer of domestic wastewater discharge. Mar. Pollut. Bull., 9(10): 512–520.
- Mearns, A.J. (1973). Southern California inshore demersal fishes: diversity, distribution and disease as response to environmental quality. CalCOFI Rep., (XVII): 141–148.
- Moukrim, A., Kaaya, A., Najimi, S., Romeo, M., Gnassia-Barelli, M. and Nearbonne, J.F. (2000). Assessment of the trace metals levels in two species of mussels from the Agadir Marine Bay, South of Morocco. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 65: 478–485.
- Muñoz-Barbosa, A., Gutiérrez-Galindo, E.A. and Flores-Muñoz, G. (2000). *Mytilus californianus* as indicator of heavy metals in the northwest coast of Baja California, Mexico. Mar. Environ. Res., 49(2): 123–144.
- O'Connor, T.P. (1996). Trends in chemical concentrations in mussels and oysters collected along the U.S. coast from 1986 to 1993. Mar. Environ. Res., 41: 183–200.
- Orren, M.J., Eagle, G., O'Henning, H.F.K. and Green, A. (1980). Variations in trace metals content of the mussel *Choromytilus meridionalis* (Kr) with season and sex. Mar. Pollut. Bull., 11: 253–257.
- Ouellette, T.R. (1981). Seasonal variations of trace metals in the mussel *Mytilus californianus*. Environ. Conserv., 8(1): 53–58.
- Phillips, D.J.H. (1976). The common mussel *Mytilus edulis* as an indicator of pollution by zinc, cadmium, lead and copper. I Effects of environmental variables on uptake of metals. Mar. Biol., 38: 59–69.
- Phillips, D.J.H. (1977). The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments - a review. Environ. Pollut., 13: 281–317.
- Phillips, D.J.H. (1980). Quantitative aquatic biological indicators. Applied Science Publishers LTD Ed. England, 488 pp.
- Phillips, D.J.H. y Rainbow, P.S. (1993). Biomonitoring of trace aquatic contaminants. London: Elsevier Applied Science.
- Preston, A., Jefferies, D.F., Dutton, J.W.R., Harvey, B.R. and Steele, A.K. (1972). British Isles Coastal Waters: The concentration of selected heavy metals in sea water, suspended matter and biological indicators: a pilot survey. Environ. Pollut., 3: 69–82.

English translation by Adrián R. López-González.

- Rainbow, P.S. (1990). Heavy metals in marine invertebrate. In: Furnes and Rainbow (eds.), Heavy metals in the marine environment, CRC Press, 255 pp.
- Rainbow, P.S. and Blackmore, G. (2001). Barnacles as biomonitors of trace metals availabilities in Hong Kong coastal waters: change in space and time. Mar. Environ. Res., 51: 441–463.
- Sañudo-Wilhelmy, S.A. and Flegal, A.R. (1991). Trace elements distributions in coastal waters along the US-Mexican boundary: relative contributions of natural processes vs. anthropogenic inputs. Mar. Chem., 33: 371–392.
- Sañudo-Wilhelmy, S.A. and Flegal, A.R. (1996). Trace metal concentrations in the surf zone in coastal waters off Baja California. Environ. Sci. Technol., 30(5): 1575–1580.
- SCCWRP (1989). Marine outfall: 1987 inputs from wastewater treatment plants, power plants and industrial facilities. In: Southern California Coastal Water Research Project. Annual Report, 1988. Long Beach, California, 30–37.
- Segovia-Zavala, J.A., Delgadillo-Hinojosa, F. and Álvarez-Borrego, S. (1998). Cadmium in the coastal upwelling area adjacent to the California-Mexico border. Estuar. Coast. Shelf Sci., 46: 475–481.
- Simkiss, K. and Mason, A.Z. (1983). Metals ions: metabolic and toxic effect. In: Hochach (ed.), The Mollusca, Vol. 2. Academic Press, 362 pp.
- Stephenson, M.D., Martin, M., Lange, S.E., Flegal, A.R. and Martin, J.H. (1979). Trace metal concentrations in the California mussel *Mytilus californianus*. Water Quality Monitoring Report. III (70–22): 102 pp.
- Stephenson, M.D. and Leonard, G.H. (1994). Evidence for the decline of silver and lead and the increase of copper from 1977 to 1990 in the coastal marine waters of California. Mar. Pollut. Bull., 28(3): 148–153.
- Taylor, B.N. and Kuyatt, C.E. (1994). Guidelines for evaluating and expressing uncertainty of NIST measurement results. NIST Technical Note 1297, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- Usero, J. González-Regalado, E. and Gracia, I. (1996). Trace metals in the bivalve mollusc *Chamelea gallina* from the atlantic coast of southern Spain. Mar. Pollut. Bull., 32(3): 305–310.
- Villaescusa-Celaya, J.A., Gutiérrez-Galindo, E.A. y Flores-Muñoz, G. (1997). Metales pesados en fracciones geoquímicas de sedimentos de la región fronteriza de Baja California, México y California, EUA. Ciencias Marinas, 23(1): 43–70.
- Villaescusa-Celaya, J.A., Gutiérrez-Galindo, E.A. and Flores-Muñoz, G. (2000). Heavy metals in the fine fraction (<63 µm) of coastal sediments from Baja California (Mexico) and California (USA). Environ. Pollut., 108: 453–462.
- WHO (1976). Environmental Health Criteria I. Mercury World Health Organization. Geneva.