

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS



METALES PESADOS EN EL MEJILLÓN *Mytilus californianus*
(CONRAD 1837) DE LA COSTA OESTE DE BAJA CALIFORNIA:
VARIACIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL

T E S I S

QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA
OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

RUSSELL GIOVANNI UC PERAZA

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. MAYO 2014.

FACULTAD DE CIENCIAS MARINAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES OCEANOLÓGICAS
POSGRADO EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

METALES PESADOS EN EL MEJILLÓN *Mytilus californianus* (CONRAD 1837)
DE LA COSTA OESTE DE BAJA CALIFORNIA: VARIACIÓN
ESPACIAL Y TEMPORAL

TESIS

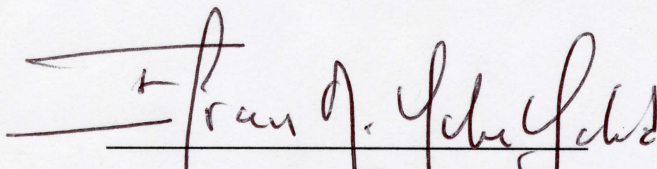
QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA
OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS EN OCEANOGRAFÍA COSTERA

PRESENTA

RUSSELL GIOVANNI UC PERAZA

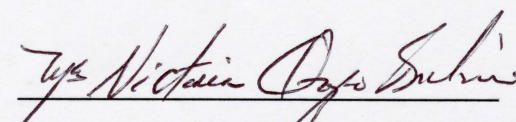
Aprobada por:



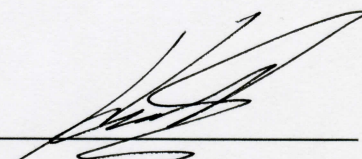
Dr. Efraín Abraham Gutiérrez Galindo
Director de tesis



M.C. Albino Muñoz Barbosa
Sinodal



Dra. María Victoria Orozco Borbón
Sinodal



Dr. Víctor Hugo Delgado Blas
Sinodal

RESUMEN

Este estudio determinó la distribución espacial y temporal de los metales pesados Ag, Cd, Cu, Hg y Zn en la costa oeste de Baja California, usando el mejillón *Mytilus californianus* como bioindicador. Para este propósito, se realizaron colectas de mejillones durante el 2007 (noviembre 23 a diciembre 10), 2008 (junio 4-8) y 2010 (junio 6-16) en ocho localidades distribuidas desde la frontera de Baja California, México-California, E.U.A. hasta la reserva de la biosfera de Sebastián Vizcaíno al sur de Baja California (600 km de línea de costa). Las concentraciones de Ag ($0.025 - 0.479 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y Hg ($0.011 - 0.110 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) presentaron un gradiente de norte a sur y lo que sugiere que sus distribuciones están influenciadas por actividades antropogénicas. Además de correlaciones significativas ($p < 0.05$) entre Ag y Hg, el análisis de agrupamiento entre metales asoció estos dos elementos durante los tres años, lo que indica que sus distribuciones son similares y tienen un posible origen común. La distribución geográfica de Cd presentó bajas concentraciones en el norte y altas en el centro-sur de la zona de estudio. La variabilidad temporal de la concentración de Cd en el tejido de los mejillones está asociada con el proceso de surgencias costeras característico de la zona. Las concentraciones registradas de Cu ($3.52 - 6.83 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) son del mismo orden de magnitud que las estimaciones teóricas de los requerimientos metabólicos para moluscos marinos, por lo que se podrían considerar como naturales. En el caso de Zn, las concentraciones registradas en los mejillones podrían considerarse como naturales en la mayoría de las estaciones, excepto las registradas en Bajamar ($124.55 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) Ensenada (115.69 y $125.61 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y San Quintín (119.18 y $116.22 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.), las cuales pueden estar influenciadas por las actividades antropogénicas de la zona. El análisis de correlación entre la normalización por el índice de condición y la concentración del peso seco de Ag, Cd, Cu, Hg y Zn en los mejillones ($r = 0.9403$, $r = 0.9340$, $r = 0.5084$, $r = 0.9354$, $r = 0.5441$, respectivamente) fueron estadísticamente significativos ($p < 0.05$), lo que sugiere que *M. californianus* es mejor indicador de Ag, Cd y Hg que de Cu y Zn. Las concentraciones de Cd en los organismos analizados son las únicas que exceden el límite máximo permisible (LMP) propuesto por la Unión Europea (2006) y la FAO (1983) en seis localidades.

Palabras clave: *Mytilus californianus*, biomonitor costero, metales pesados, Baja California.

DEDICATORIA A

Dios por darme el don y la gracia de vivir de acuerdo a su voluntad. Por las fuerzas que me ha dado día a día para seguir adelante y lograr mis más anhelados sueños.

Mis padres Eumelia Peraza Muñoz y Francisco Uc Yam, por darme la vida, amor y enseñarme a través de sus experiencias como vivirla.

Mis hermanos (as) Maribel Olivia, José Francisco, Hitler Solimber y Jenny Elizabeth, por todo el apoyo y amor que me han dado.

María del Rosario Martínez Hernández, Víctor Hugo Delgado Blas, Jonatán Iván Delgado Martínez y Victor Yair Delgado Martínez, para ustedes que son mi familia y me han brindado su amor, apoyo, cariño, confianza y consejos.

Mis amigos (as) que me han brindado su amor y confianza sincera.

*Mí hermano que siempre vivirá en mi corazón,
Por ese abrazo tan fuerte y sincero que nunca olvidaré,
Porque serás mi ejemplo de humildad, libertad y éxito,
Para tí con mucho amor,*

Jonatán I. D. M.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haberme otorgado la beca económica que me permitió cursar la maestría durante estos dos años.

A la Universidad Autónoma de Baja California, Facultad de Ciencias Marinas e Instituto de Investigaciones Oceanológicas por el apoyo institucional.

Al Dr. Efraín Abraham Gutiérrez Galindo, por haberme guiado y apoyado en la realización de esta tesis, pero sobre todo por haberme brindado la confianza y la oportunidad de trabajar en su proyecto de investigación de contaminación marina.

Al M.C. Albino Muñoz Barbosa, por su amistad, confianza, respeto, apoyo y constante asesoría en esta investigación.

A la Dra. María Victoria Orozco Borbón y al Dr. Victor Hugo Delgado Blas por sus acertados comentarios y por el interés mostrado en mejorar el presente trabajo.

A la M.C. Eunice Vanessa Torres Delgado, por haberme dado todas las facilidades y asesorías en el proceso de medición de muestras en los equipos de absorción atómica, así también a los compañeros Sandra Laura Quijano del Olmo y Mauricio Moisés Reyes Bravo.

Al M.C. Arturo Siqueiros Valencia por su amistad y apoyo técnico con el equipo de absorción atómica en el proceso de medición de muestras.

Al Dr. Francisco Delgadillo Hinojosa, por hacerme un espacio en su tiempo cada vez que le solicitaba ayuda, pero sobre todo por su amistad.

Al Dr. José Vinicio Macías Zamora y la Dra. Nancy Ramírez Álvarez, por su amistad y haberme brindado en todo momento su apoyo.

A todos mis profesores de la maestría, les agradezco infinitamente por sus conocimientos que me transmitieron a lo largo de esta etapa de mi vida.

A Fátima Castro Ochoa que siempre me ha brindado su apoyo incondicional, por su amistad sincera, pero sobre todo porque es una gran amiga.

A Javier Rodríguez, Félix Hernández, Edna Salamanca, Sandra Quijano, Mauricio Reyes, Aide Iturria, Honorio Cruz, Mariana Villada, YUSDANY WILLIAM, Alejandro Delgadillo, Lorena Figueroa, Yuritzy Pérez, Sara Martínez, Cristina Quezada, Yeseña González, Arturo Álvarez, José Luis Sánchez, Ángel Escobar, Cecilia Chapa, Rubí Nava, Paulina Díaz, Daniela Valenzuela, Daniela Cuevas, Eduardo Morales, Rigoberto Sánchez, Teresa Vidal, Alexis Dávila, Karen Villegas, Patricia Gallo, Yara Suárez, Marlies Dirksen, Victor García y Oscar Bonilla, gracias por su amistad y apoyo incondicional.

A todos mis amigos y compañeros que no he mencionado, pero que siempre han estado conmigo y han creído en mí.

***“Atrevernó a soñar y hacerlo realidad,
solamente depende de nosotros”.***

CONTENIDO

	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Uso del mejillón como organismo centinela	3
1.2 Hábitat, alimentación, crecimiento y edad de <i>Mytilus californianus</i>	8
1.3 Movilización de los metales pesados en el ecosistema y efectos tóxicos en la salud humana y en el ambiente marino	11
1.4 Importancia socioeconómica de la zona de estudio, fuentes potenciales de contaminación y estudios previos	19
1.5 Impacto de la investigación	27
2. OBJETIVOS	30
2.1 Objetivo general	30
2.2 Objetivos particulares	30
2.3 Hipótesis	31
3. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	33
4. MATERIALES Y MÉTODOS	37
4.1 Colecta de muestras	37
4.2 Análisis de muestras	38
4.2.1 Limpieza de material	38

4.2.2 Disección, medición y homogenización	39
4.2.3 Digestión y control de calidad	40
4.2.3.1 Análisis de Ag, Cd, Cu y Zn	40
4.2.3.2 Análisis de Hg	41
4.2.4 Porcentaje de humedad	41
4.2.5 Análisis instrumental	42
4.2.6 Índice de condición	42
4.2.7 Normalización por índice de condición	43
4.2.8 Límite (s) Máximo (s) Permisible (s) (LMP)	45
4.3 Análisis estadístico	47
5. RESULTADOS	48
5.1 Variación espacio-temporal (2007-2008-2010)	48
5.1.1 Metales	48
5.1.1.1 Plata	48
5.1.1.2 Cadmio	50
5.1.1.3 Cobre	52
5.1.1.4 Mercurio	54
5.1.1.5 Zinc	56
5.1.2 Índice de condición	58
5.1.3 Evaluación de <i>Mytilus californianus</i> como biomonitor	60
5.1.4 Matriz de correlación entre metales	61
5.1.5 Similitud entre estaciones de muestreo	62
5.1.6 Similitud entre distribuciones espaciales de metales	64

5.2 Límites Máximos Permisibles	66
5.2.1 Cadmio	66
5.2.2 Cobre	68
5.2.3 Mercurio	69
5.2.4 Zinc	70
6. DISCUSIÓN	71
7. CONCLUSIONES	104
8. LITERATURA CITADA	106
9. ANEXOS	122

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I Emisiones combinadas anuales de las cuatro principales plantas de tratamiento de California, Estados Unidos (SCCWRP 2011).	22
II Información general de las PTAR que descargan en la zona costera de Baja California (CESPT y CESPE 2013).	25
III Concentración promedio de metales pesados y sólidos suspendidos totales (SST) en los efluentes de las PTAR de los municipios de Tijuana, Playas de Rosarito (informe 2013) y Ensenada (informe 2012).	26
IV Límites máximos permisibles de metales pesados en moluscos ($\mu\text{g.g}^{-1}$, peso húmedo), establecidos por diferentes autoridades sanitarias internacionales.	46
V Matriz de correlación Producto-Momento de Pearson entre la concentración de metales en el tejido blando de <i>M. californianus</i> para 2007 (n = 8), 2008 (n = 7) y 2010 (n = 8). Las correlaciones marcadas (*) son significativas a $p < 0.05$.	61
VI Valor promedio de índice Bakun de los periodos de muestreo correspondiente a los tres años. Información tomada de Columbia Basin Research de la Universidad de Washington (http://www.cbr.washington.edu/).	80

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Ubicación de las cuatro principales plantas de tratamiento de aguas residuales de California, Estados Unidos (SCCWRP 2009).	21
2	Ubicación del emisor submarino de la PITAR en San Diego, California, Estados Unidos (Gersberg <i>et al.</i> 2008).	23
3	Área de estudio y localidades de colecta de mejillones <i>Mytilus californianus</i> .	36
4	Variación espacial de Ag en <i>M. californianus</i> durante 2007 (a), 2008 (b) y 2010 (c). Las barras verticales representan ± 1 error estándar y cada punto es la media de 3 réplicas de 15 organismos cada una.	49
5	Variación espacial de Cd en <i>M. californianus</i> durante 2007 (a), 2008 (b) y 2010 (c). Las barras verticales representan ± 1 error estándar y cada punto es la media de 3 réplicas de 15 organismos cada una.	51
6	Variación espacial de Cu en <i>M. californianus</i> durante 2007 (a), 2008 (b) y 2010 (c). Las barras verticales representan ± 1 error estándar y cada punto es la media de 3 réplicas de 15 organismos cada una.	53
7	Variación espacial de Hg en <i>M. californianus</i> durante 2007 (a), 2008 (b) y 2010 (c). Las barras verticales representan ± 1 error estándar y cada punto es la media de 3 réplicas de 15 organismos cada una.	55

8	Variación espacial de Zn en <i>M. californianus</i> durante 2007 (a), 2008 (b) y 2010 (c). Las barras verticales representan ± 1 error estándar y cada punto es la media de 3 réplicas de 15 organismos cada una.	57
9	Variación espacial del índice de condición en <i>M. californianus</i> durante 2007 (a), 2008 (b) y 2010 (c). Las barras verticales representan ± 1 error estándar y cada punto es la media de 3 réplicas de 15 organismos cada una.	59
10	Dendograma del análisis de agrupamiento entre estaciones de muestreo para 2007 (a), 2008 (b) y 2010 (c). En el análisis se utilizó la transformación $\log_{10}$ de la concentración de metales en tejido blando de <i>M. californianus</i> .	63
11	Dendograma del análisis de agrupamiento entre metales para 2007 (a), 2008 (b) y 2010 (c). En el análisis se utilizó la transformación $\log_{10}$ de la concentración de metales en tejido blando de <i>M. californianus</i> .	65
12	Comparación de las concentraciones de Cd obtenidas en este estudio con los límites máximos permisibles establecidos por diferentes autoridades sanitarias internacionales.	66
13	Comparación de las concentraciones de Cu obtenidas en este estudio con los límites máximos permisibles establecidos por diferentes autoridades sanitarias internacionales.	68
14	Comparación de las concentraciones de Hg obtenidas en este estudio con los límites máximos permisibles establecidos por diferentes autoridades sanitarias internacionales.	69

- 15** Comparación de las concentraciones de Zn obtenidas en este estudio con los límites máximos permisibles establecidos por diferentes autoridades sanitarias internacionales. **70**
- 16** Plata en *M. californianus* de 21 localidades monitoreados por SMW de 1977 al 2010, las concentraciones son en partes por millón (ppm), peso seco. El símbolo (▼ = disminución significativamente lineal) a la derecha superior de cada subgráfica indica la tendencia estadísticamente significativa ($p < 0.05$) (Melwani *et al.* 2013a). **75**
- 17** Relación entre el índice de Bakun y la concentración de cadmio normalizada por el índice de condición de los 3 años de colecta. **81**

LISTA DE ANEXOS

Anexo		Página
I	Comparación de concentraciones promedio de metales traza ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco) $\pm$ de su intervalo de confianza al 95% entre muestras de control certificadas por la National Institute of Standards & Technology, E.U.A. y lo obtenido en este trabajo.	123
II	Límite de detección de los elementos analizados en el tejido blando de <i>M. Californianus</i> .	123
III	Mapa de uso de suelo y vegetación del Estado de Baja California (SAGARPA 2013).	124
IV	Concentración de metales pesados en el tejido del mejillón <i>M. californianus</i> en $\mu\text{g.g}^{-1}$ peso húmedo.	125

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental es originada a consecuencia del crecimiento demográfico y la industrialización. Estos factores contribuyen a que entren al ambiente un gran número de contaminantes, los cuales pueden generar efectos adversos a los ecosistemas marinos y continentales.

Entre los contaminantes más comunes se encuentran los metales pesados, que son utilizados en gran medida en las actividades antropogénicas y desechados al ambiente en cantidades excesivas, particularmente en estuarios y ambientes costeros, ocasionando severos daños a las comunidades bióticas y un riesgo potencial para la salud humana.

Los estudios de la contaminación por metales pesados en el ambiente marino tienen el propósito de evaluar el grado de afectación para que con base a esto se elaboren leyes y/o reglamentos que permitan proteger los ecosistemas costeros, en general, y la salud humana, en particular. Con este fin se ha propuesto el empleo de organismos centinelas como indicadores biológicos cuantitativos de la contaminación por metales pesados en el medio marino.

Para ello, se han utilizado, entre otros organismos, moluscos bivalvos, específicamente mejillones. Lo anterior es debido a que estos organismos son capaces de bioacumular los metales biodisponibles en el ambiente acuático de una forma proporcional a la que se encuentran en el ambiente (Gutiérrez-Galindo *et al.* 1999).

Los moluscos bivalvos que con mayor frecuencia se han utilizado como indicadores de contaminación en las costas de Baja California son los mejillones del género *Mytilus* (Gutiérrez-Galindo *et al.* 1999). Estos organismos han sido ampliamente usados como indicadores de contaminación de ambientes marinos y estuarinos, debido a su capacidad de bioacumular metales, así como proveer información espacial y temporal de los niveles de contaminación (Levent *et al.* 2012).

Históricamente, los moluscos bivalvos, en especial los mejillones, han sido seleccionados como biomonitores en programas internacionales de monitoreo ambiental (Ismail *et al.* 2000). Entre éstos últimos, destaca el programa conocido como “Mussel Watch”, iniciado en los Estados Unidos a mediados de la década de los setenta por Goldberg (1975), el cual fue extendido a Latinoamérica a principios de los años noventas, al igual que a diferentes países asiáticos en el Océano Pacífico (Benedicto *et al.* 2003).

La costa oeste 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.). Además, la costa noroccidental de Baja California (Tijuana y Ensenada) también presenta una actividad industrial considerable. Por consiguiente, a lo largo de la costa sur de California y en menor grado en la costa oeste de Baja California, se encuentran localizadas importantes fuentes de descarga de aguas residuales al medio marino. En 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 ambiente costero de la zona fronteriza (Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa 2003), así como también la zona centro-sur del estado es afectada por el crecimiento poblacional, además de otras actividades como la agricultura o minería. Por esta razón, es importante evaluar el impacto ambiental por metales pesados en el ambiente costero de Baja California, México.

1.1 Uso del mejillón como organismo centinela

Desde hace varias décadas se ha propuesto el uso de mejillones del género *Mytilus* como organismos indicadores biológicos cuantitativos de la contaminación por metales pesados en el medio marino (Goldberg 1975, Phillips 1980, Rainbow *et al.* 2000, Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa 2003). Se ha encontrado que estos organismos pueden acumular los metales pesados a partir de su alimento y del agua de mar en concentraciones que exceden considerablemente aquellas encontradas en el ambiente, además, lo hacen proporcionalmente a las concentraciones encontradas en su alrededor (Phillips 1980). A partir de que los mejillones se comenzaron a utilizar como biomonitores de metales pesados, también, se han realizado investigaciones para conocer los factores o procesos que pueden afectar la concentración de los elementos en estos organismos.

La acumulación de metales por organismos marinos es un proceso complejo, gobernado por una variedad de factores externos e internos. La talla (Latouche y Mix 1982), la tasa de filtración (Boyden 1977), el sexo (Orren *et al.* 1980, Latouche y Mix 1982), la edad (Gutiérrez-Galindo 1982), la tasa de crecimiento (Phillips 1980), la dieta (Hamed y Emara 2006, Kamaruzzaman *et al.* 2011), la época del año (Ouellette 1981), la composición bioquímica de los organismos y factores genéticos (Frazier *et al.* 1985), los ciclos de desove que afectan la condición y peso de los organismos (Lobel y Wright 1982, Marigómez e Ireland 1990), así como la biodisponibilidad del metal y la interacción con otros contaminantes, la temperatura, oxígeno disuelto, pH y la salinidad del ambiente acuático (Phillips 1976, Gutiérrez-Galindo 1982, Lares y Orians 1997, Hamed y Emara 2006, Kamaruzzaman *et al.* 2011). Finalmente, 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 que tienen influencia (a pequeña escala en espacio y tiempo) en la variabilidad de la concentración de metales en mejillones (Beliaeff *et al.* 1997, Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa 2003).

Es conocido que para evaluar temporal y espacialmente la contaminación por elementos o compuestos persistentes y no persistentes en los ambientes costeros se realizan análisis de agua, sedimentos y/o organismos. Sin embargo,

el análisis de agua es caro, laborioso y proporciona solo estimaciones instantáneas de la concentración total de los metales (Phillips 1977). Además, los análisis en agua también presentan problemas analíticos y de muestreo. Por ejemplo, Pitts y Wallace (1994) mencionan que el monitoreo de la calidad del agua es difícil por varias razones:

- Las concentraciones de los contaminantes en el agua de mar son frecuentemente más bajas que los límites de detección analíticos.
- Se requieren cuidados especiales tanto en la colección de la muestra como de su manejo.

Debido a la alta variabilidad en las concentraciones de metales pesados en el agua de mar, se requiere que los muestreos sean más frecuentes, aumentando con esto el costo de los estudios.

Por otro lado, el uso de sedimentos para estudios de contaminación por metales pesados en el ambiente marino está sujeto a ciertos errores de acuerdo a la razón de sedimentación de material particulado y la cantidad de materia orgánica presente. La mayor desventaja en este tipo de estudios es que la concentración de metales en sedimentos proporciona poca información acerca de la cantidad del elemento biodisponible (Phillips 1977).

Por su lado, los indicadores biológicos, en particular los mejillones, no solo concentran metales del agua (lo cual hace más fácil su análisis), sino que también, la concentración de metales en sus tejidos representa un valor

promedio con respecto al tiempo y a la biodisponibilidad relativa de los metales para cada localidad estudiada. Por ello, estos organismos son ideales para realizar estudios de biomonitorio en ambientes costeros (Fang *et al.* 2008).

De acuerdo a Farrington (1983), Smaal y Widdows (1994) y Al-Aasm *et al.* (1998) el género *Mytilus* cumple con los siguientes requisitos para ser un excelente indicador de contaminación marina:

- Tiene un periodo de vida relativamente largo.
- Es sedentario, por lo tanto no puede escapar de la contaminación.
- Es fácil de coleccionar, manipular y provee suficiente cantidad de tejido para los análisis.
- Se distribuye ampliamente en zonas geográficas extensas.
- Es capaz de soportar concentraciones altas de metales sin sufrir mortalidad.
- Se encuentra disponible todo el año.
- Puede ser trasplantado en áreas donde otras poblaciones de organismos normalmente no crecerían.
- Son excelentes bioconcentradores de contaminantes químicos con un factor de concentración de 10 a 10^5 en relación a las

concentraciones en el ambiente que le rodea. Es decir, bioacumula lo suficiente para permitir una medición más fácil.

- Son ecológicamente importantes.
- Es utilizado para consumo humano y por lo tanto, es una fuente potencial de daños a la salud en caso de estar contaminado.

También, las poblaciones locales son relativamente densas y fáciles de identificar, tiene una talla adecuada, estilo de vida y hábitos alimenticios sencillos, resiste amplios rangos de salinidad, temperatura y al estrés generado por su manipulación en estudios de laboratorio y campo. Además, tiene una gran tolerancia a diferentes tipos de contaminantes por lo que sobreviven bajo condiciones de contaminación que a menudo puede llegar a reducir severamente o eliminar por completo a otras especies como peces y crustáceos. Quizás la característica más importante es que estas especies tienen un alto valor comercial a nivel mundial (Dorantes-Parral 2001). En particular, la especie *Mytilus californianus* ha sido reconocida como una especie importante en acuicultura, ya que es utilizado como alimento por su fácil reproducción y cultivo (Rivas-Reyes 2011).

Una de las ventajas que resalta en la utilización de estos organismos en estudios de contaminación de ambientes costeros, es su alta eficiencia de acumular compuestos orgánicos persistentes (COPs). Debido a su alimentación, almacenan tanto contaminantes disueltos en agua, como asociados con

partículas suspendidas, además presentan una baja capacidad metabólica de contaminantes orgánicos (Páez-Osuna y Osuna-Martínez 2011).

1.2 Hábitat, alimentación, crecimiento y edad de *Mytilus californianus*

La zona intermareal de los océanos es el hábitat de diversas especies de moluscos bivalvos entre los que se encuentra *M. californianus*. Este organismo habita la zona intermareal rocosa; lugar próximo a la costa con salinidades de entre 23-35‰ y temperaturas de 11 a 21°C, valores entre los que se encuentran los óptimos para casi todos los moluscos (García *et al.* 2007). El mejillón *M. californianus*, descrito por Conrad en 1837 (Phylum Mollusca, clase Bivalvia, subclase Pteriomorfa, orden Mytiloida y familia Mytilidae), se distribuye desde las costas de las islas Aleutianas en Alaska hasta el sur de Baja California, México y generalmente se encuentra agrupado en comunidades muy grandes (Rivas-Reyes 2011).

En México, *M. californianus* se encuentra densamente distribuido a lo largo de la costa del Pacífico de la península de Baja California desde la frontera con los Estados Unidos de América hasta Bahía Magdalena en el sur de la península, habitando principalmente las áreas intermareales altas y bajas de las costas rocosas expuestas, pero también se le puede encontrar a profundidades de hasta 12 m (Dorantes-Parral 2001).

Mytilus californianus es un organismo sésil y capaz de filtrar a través de sus branquias una gran cantidad de agua (50 a 3000 mL.min⁻¹) para poder alimentarse. Su dieta principal consiste en detritus, dinoflagelados, diatomeas, silicoflagelados y bacterias. Otros alimentos incluyen algas y esporas de algas, flagelados, ciliados, espermatozoides y óvulos (Schmidt 1999). Las partículas suspendidas y el plancton son atrapados con las branquias, la cuales actúan como colector de alimento y como órgano respiratorio. Una vez atrapado, el alimento es dirigido a la boca y posteriormente al estómago. Por lo general, al realizar la función de filtrado, el mejillón puede acumular una gran variedad de agentes xenobióticos que se encuentran en la columna de agua.

La tasa de crecimiento en los mejillones es muy variable debido a factores como: la cantidad y naturaleza del alimento, producción y secreción de gametos, temperatura del agua, salinidad, concentración del oxígeno, tipo de sustrato y el nivel del intermareal en el cual se encuentre (Jorgensen 1976, Yamada y Dunham 1989, Schmidt 1999). Se ha observado que como resultado de las bajas temperaturas del agua, la tasa de crecimiento en todas las especies de mejillones disminuye o se detiene en los meses de invierno (Seed 1976). El mejillón *M. californianus* muestra una tendencia a disminuir su tasa de crecimiento conforme aumenta su edad (Seed 1976) y su tamaño. Coe y Fox (1942), encontraron que *M. californianus* en el sur de California, E.U.A., particularmente de la zona submareal tiene una tasa de crecimiento de 3.75 a 5.0 mm.mes⁻¹ para organismos menores a 30 mm, de 2.67 a 3.83 mm.mes⁻¹

para organismos de 40 a 70 mm y de 1.17 a 2.0 mm.mes⁻¹ para organismos mayores a 70 mm. Además, Yamada y Peters (1988), llevaron a cabo dos estudios consecutivos en la zona intermareal de las costas de Oregon y encontraron que, de marzo a noviembre, este mejillón creció de 0.6 a 1.7 mm.mes⁻¹ en tallas de 2 a 4 cm. En el estudio subsecuente, Yamada y Dunham (1989) determinaron que los juveniles de *M. californianus* crecen alrededor de 0.4 a 2.3 mm.mes⁻¹ y en la etapa adulta de 0.4 a 1.4 mm.mes⁻¹. También, se encontraron que el crecimiento es más rápido cuando el mejillón está continuamente sumergido que cuando está expuesto al aire por varias horas. Por esta razón, los mejillones de la zona submareal, al estar sumergidos más tiempo, tienen mayor disponibilidad de alimento y por lo tanto una tasa de crecimiento mucho mayor que los que se encuentran en la zona intermareal.

Se han encontrado mejillones *M. californianus* con longitudes de 200 mm en la zona intermareal, mientras que en la zona submareal los organismos pueden llegar a medir hasta 250 mm. Otra especie como *M. edulis* puede llegar a medir hasta 140 mm en la zona intermareal baja (Schmidt 1999).

No se sabe con exactitud la edad máxima que puede alcanzar el mejillón *M. californianus*; sin embargo, Seed y Suchanek (1992), sugieren que el valor puede estar entre 50 y 100 años en lugares no perturbados. Mientras que para otros mejillones como *M. edulis* se ha reportado su edad máxima entre 18 y 24 años (Schmidt 1999).

1.3 Movilización de los metales pesados en el ecosistema y efectos tóxicos en la salud humana y en el ambiente marino

Los metales pesados son constituyentes naturales del agua de mar y son derivados de la erosión de las rocas, vulcanismo e hidrotermalismo, principalmente. Estos elementos se interrelacionan con el ambiente marino mediante un balance conocido como ciclos biogeoquímicos naturales (Garrels *et al.* 1975, Lantzy y Mackenzie 1979, Gutiérrez-Galindo *et al.* 1999). Sin embargo, el aumento de la actividad industrial ha generado como subproducto una gran cantidad de metales pesados que han sido descargados al medio marino a niveles tan importantes que afectan los ciclos naturales de los elementos (Garrels *et al.* 1975). También, existen otras actividades que han influenciado: las mineras junto con los depósitos atmosféricos, la agricultura, el transporte marítimo, la escorrentía y los efluentes urbanos. Estas actividades han generado serios problemas ambientales de contaminación por metales en el ecosistema marino (Benedicto *et al.* 2008), y se ha considerado que en algunos casos la movilización antropogénica de los metales pesados puede ser tan importante y aun exceder la movilización natural, lo que conlleva que existan cantidades excesivamente elevadas de estos elementos en el sistema acuático.

Debido a su toxicidad, incluso en concentraciones pequeñas, los metales pesados en el ambiente marino pueden originar efectos adversos en la biota. Además, pueden ser acumulados en la cadena trófica, empezando por el fitoplancton que los incorpora a la cadena alimenticia (Ke y Wang 2002), para

posteriormente biomagnificarse en los niveles más altos de la cadena. El mecanismo de transferencia trófica de los elementos está controlado por el ingreso del metal a los organismos desde dos fuentes principales (disuelto en agua y contenido en alimento), las rutas de acumulación, por la capacidad de excreción y, en ocasiones, por el crecimiento de los organismos. En particular, la dieta es reconocida como la principal fuente de metales en los organismos acuáticos y es una importante vía para su transferencia a través de las cadenas y redes tróficas acuáticas y marinas en particular (Soto-Jiménez 2011). Finalmente, los organismos de los niveles tróficos más altos al ser parte de la dieta del hombre, constituyen un riesgo para la salud humana (Acosta y Lodeiros 2004). Igualmente, representan un problema en las actividades económicas en la zona costera, incluyendo la pesquería; altera la calidad del agua y reduce los servicios que el ambiente marino puede prestar (Kennish 1994).

Los metales como el Cu y el Zn son esenciales para la vida; sin embargo, en altas concentraciones provocan efectos negativos en la salud de los organismos marinos (Venegas *et al.* 1997). Se sabe que la acumulación excesiva de estos metales en animales acuáticos puede causar toxicidad a nivel fisiológico, celular y de conducta (Soto-Jiménez 2011).

En particular, el Cu puede ser tóxico para peces e invertebrados marinos en etapa juvenil (Kimbrough *et al.* 2008). La toxicidad del Cu se atribuye principalmente a sus interacciones con los ácidos nucleicos, a la alteración de

sitios activos de enzimas y a la oxidación de componentes de las membranas, procesos que pueden relacionarse con la capacidad del Cu de generar radicales libres tóxicos. En el pez marino californiano *Atherinopsis affines*, el CuCl_2 a concentraciones de 0.1 a 0.24 $\mu\text{g/L}$, inhibe el 50% la fertilización del esperma, produce malformaciones en los embriones e induce la muerte de las larvas (Cervantes y Moreno-Sánchez 1999). Los efectos en la salud humana han sido menos estudiados; sin embargo, los resultados han demostrado deterioros de diferentes órganos y tejidos, incluyendo hígado y riñones, así como daños neurológicos particularmente en niños (Soto-Jiménez 2011).

Entre las principales fuentes antropogénicas del Cu está la minería; el uso de cobre metálico o compuestos de cobre en aleaciones, manufactura de alambre, láminas de metal, cañerías y otros productos de metal; en la agricultura (para tratar enfermedades de plantas); en tratamientos de aguas; como preservativo para madera, cuero y telas; en pinturas antiincrustante para barcos y en fungicidas (ATSDR 2004).

El Zn se caracteriza por ser un elemento ampliamente distribuido en la naturaleza, pero no es abundante, ya que representa sólo el 0.012% de la corteza terrestre (Rubio *et al.* 2007). Este metal no sólo se encuentra en las rocas y suelos, sino también en el aire, el agua, las plantas, animales y seres humanos, y entra al ambiente como resultado tanto de procesos naturales como de actividades humanas.

Entre las principales actividades humanas que pueden aumentar los niveles de Zn en el ambiente está la minería, la fundición de minerales, soldadura de metales, manufactura de latón y bronce, aleaciones de zinc, galvanización del hierro y acero, y la incineración de carbón (por plantas generadoras de electricidad) y desperdicios. Además, una de las mayores fuentes de Zn al sistema acuático son las descargas de aguas residuales industriales y domésticas, las cuales son vertidas en ríos y zonas costeras donde la mayor parte del Zn se deposita en el sedimento y una pequeña cantidad permanece disuelta en el agua o suspendidas en forma de partículas finas (ATSDR 2005).

Por otro lado, a pesar de que este metal desempeña un papel esencial en los procesos biológicos (a nivel enzimático) de todos los organismos vivos, también puede llegar a ser tóxico. Se ha observado que en crustáceos produce severas alteraciones morfológicas durante el desarrollo embrionario y la eclosión larval, así como la mortalidad significativa en estadios larvales y postlarvales (Vázquez 2005). En los humanos la exposición a dosis altas de Zn puede causar anemia o daños en el páncreas y riñones (Kimbrough *et al.* 2008).

En general, todos los metales pesados son potencialmente tóxicos, pero los metales no esenciales (que no tienen ninguna función biológica conocida) como el cadmio y el mercurio, son particularmente tóxicos a concentraciones relativamente bajas (Soto-Jiménez 2011, Joksimovic *et al.* 2012). La acumulación de estos elementos en los organismos marinos puede causar

efectos crónicos como crecimiento anormal e incluso cáncer (Lalli y Parsons 1997). Tanto en humanos como en animales, el Cd puede llegar a acumularse en los riñones y en el hígado, y permanecer ahí por muchos años causando insuficiencia renal, entre otras cosas (ASTDR 2012). La combinación de los problemas renales con la fragilidad ósea provoca la enfermedad denominada “*Itai-itai*” (Ay-ay), que aunque es un padecimiento muy raro, se ha podido documentar varios casos graves por intoxicación masiva en Japón (Romero-Zarazúa 2005), causado por el consumo de cereales y mariscos contaminados con Cd (Moore 1991, Sobrino-Figueroa *et al.* 2007). Según la Agencia Internacional para la investigación del cáncer, existe suficiente evidencia para considerar al Cd como metal carcinogénico (IARC 1993).

Se calcula que cada año se liberan al ambiente entre 25,000 y 30,000 toneladas de cadmio, cantidad de la cual alrededor de la mitad proviene de la erosión de las rocas, cuyos productos llegan a los ríos y posteriormente a los océanos. Otros fenómenos naturales como los incendios forestales y los volcanes también liberan al aire algunas cantidades de cadmio. Sin embargo, debido a su gran variedad de aplicaciones en la industria, donde se usa en baterías, plásticos y tintes, fertilizantes fosfatados, recubrimiento de otros metales, pigmentos, pinturas, aleaciones de metales, soldaduras, procesos de galvanoplastia y galvanización, electroplateado, fundición, industria nuclear y minería (ATSDR 1999), se calcula que anualmente se liberan entre 4,000 y 13,000 toneladas de Cd como consecuencia de las actividades humanas. El Cd

también puede ser liberado en la atmósfera como resultado de la quema de combustibles fósiles (principalmente de carbón para la generación de energía eléctrica) y la incineración de desechos domésticos. Asimismo, cantidades considerables de este metal llegan al sistema acuático por medio de escorrentías urbanas y agrícolas, y de descargas de aguas residuales industriales y domésticas. En contraste, a pesar de lo importante que puede llegar a ser la contribución humana, se ha encontrado que fenómenos naturales como la surgencia pueden ser fuentes de Cd a la zona costera mucho más importantes que las fuentes antropogénicas (Segovia-Zavala *et al.* 2004).

El Hg, por su parte, es considerado como un contaminante tóxico de gran importancia, debido a su persistencia, biomagnificación y bioacumulación (USEPA, 1995). Este elemento entra en los ecosistemas marinos derivado de las precipitaciones atmosféricas (seca y húmeda) y a través de los ríos, donde se disuelve y se asocia con partículas pequeñas en la columna de agua, con lo que pasa a estar disponible en el alimento en suspensión para los organismos filtradores, particularmente para los bivalvos (Rojas *et al.* 2009). Los niveles de Hg en el ambiente han aumentado considerablemente desde el inicio de la era industrial; actividades como la minería, donde el Hg es utilizado para la extracción de algunos minerales, junto con la extensa aplicación de compuestos organomercuriales provenientes de la agricultura, han generado una seria contaminación del agua y de sedimentos (Lutter e Irwin 2002). La precipitación húmeda y seca del Hg atmosférico proveniente de la quema de combustible fósil

(carbón principalmente) y otras fuentes, ha conducido al incremento de la concentración de este elemento en sistemas acuáticos y biota, incluso en áreas libres de la influencia antropogénica (Ullrich *et al.* 2001). Además, como consecuencia a la alta toxicidad del Hg, éste ha generado efectos significativos en poblaciones humanas a través de la biomagnificación, por lo que también representa un problema de salud (Carrasquero-Durán 2006).

La exposición humana a los compuestos de Hg está relacionada con el consumo de pescados y productos derivados (Fitzgerald y Clarkson 1991) y afecta principalmente al sistema nervioso central y el desarrollo intelectual y físico de los fetos y recién nacidos (Soto-Jiménez 2011). En casos severos, algunas áreas específicas del cerebro adulto son dañadas por destrucción de neuronas. A bajas dosis, la intoxicación por Hg produce una sensación anormal o pérdida de sensibilidad en las extremidades de manos y pies (Hurtado-Banda 2010), y en casos más graves los riñones pueden resultar dañados permanentemente, ya que el Hg se acumula en estos órganos (ATSDR 1999). Una de las intoxicaciones más graves por consumo de organismos acuáticos contaminados con Hg fue la que ocurrió en Minamata Japón, donde una industria que utilizaba mercurio inorgánico como catalizador para la producción de acetaldehído, arrojó metilmercurio entre sus desechos durante varios años en la Bahía de Minamata. El metilmercurio vertido fue bioacumulado en los organismos marinos, los cuales formaban parte principal en la dieta de los residentes. Miles de personas sufrieron síntomas de intoxicación presentando la

mayoría daños neurológicos. A raíz de esto, la conocida “enfermedad de Minamata” fue diagnosticada por primera vez en 1956 (Moore 2000, Hurtado-Banda 2010).

La Ag se encuentra entre los elementos más tóxicos para los invertebrados marinos (Jean-Francois *et al.* 2005), sin embargo, no es muy tóxico para los seres humanos y otros vertebrados (Flegal *et al.* 2007). Si bien se ha encontrado niveles traza en tejidos humanos, hasta el momento no se le conoce ninguna función fisiológica, pero se le considera un contaminante (RAIS 2005). La exposición crónica de este metal o niveles extremadamente altos (>1 g contacto corporal) puede ocasionar que algunas partes de la piel u otros tejidos corporales se tiñan de gris o de gris azulado, aunque esto no es un efecto tóxico, más bien se le considera un problema “cosmético”, el cual se le llama “Argyria” (ATSDR 1990). Además, la Ag ha sido reportada como causante de leves reacciones alérgicas debido a exposición dérmica; también se ha encontrado que produce irritación en el tracto respiratorio, visión nocturna dañada, dolor abdominal por inhalación crónica. Asimismo, se ha reportado dosis internas inusualmente grandes de nitrato de plata en los humanos que dañan el tracto gastrointestinal y causan dolor abdominal, diarrea, vómitos, shock, convulsiones y muerte (Flegal *et al.* 2007).

Entre las principales fuentes de entrada de Ag al ambiente marino, se encuentran las fuentes puntuales. Por ejemplo, altas concentraciones de Ag en moluscos bivalvos de California, E.U.A. y de Baja California, México se han

asociado a las descargas de aguas residuales domésticas e industriales de zonas densamente pobladas (Martin *et al.* 1988, Muñoz Barbosa *et al.* 2000). En consecuencia, dicho elemento puede generar impactos significativos en el ecosistema marino (Segovia Zavala *et al.* 2004).

1.4 Importancia socioeconómica de la zona de estudio, fuentes potenciales de contaminación y estudios previos

La costa occidental de Baja California, representa un importante recurso ambiental, económico, geopolítico y recreacional para su población. Este ambiente marino ha sido un área utilizada permanentemente para la transportación marítima, la recreación, la pesca comercial, la acuicultura, así como hábitat de diversas especies y como depósito final de contaminantes de origen antropogénico (Nishikawa-Kinomura *et al.* 1988).

La densa población y crecimiento demográfico en la zona fronteriza, asociados a la acelerada urbanización e industrialización de la misma zona, representan un riesgo potencial de contaminación antropogénica por metales pesados en el ecosistema costero de esta región. En el área costera de ambos lados de la frontera California, Estados Unidos-Baja California, México, se han identificado diversas fuentes de contaminación, las cuales incluyen: descargas de aguas residuales domésticas e industriales, escurrimientos de aguas de tormenta de zonas altamente urbanizadas, plataformas petroleras, dragado de

materiales en puertos, aportes atmosféricos, residuos peligrosos y descargas de plantas termoeléctricas y de astilleros, fuentes no puntuales, entre otras (Nishikawa-Kinomura *et al.* 1988, Steinberger y Stein 2004, Wilkinson *et al.* 2009).

En la región costera de la Cuenca Sur de California (CSC), existen más de 60 fuentes puntuales que descargan por arriba de los 4700 millones de litros diarios de efluentes tratados al medio marino (Lyon y Stein 2009). Entre estas, se encuentran cuatro principales plantas de tratamiento de aguas domésticas (Hyperion Treatment Plant (HTP), Joint Water Pollution Control Plant (JWPCP), Orange County Sanitation District (OCSD), Point Loma Wastewater Treatment Plant (PLWTP)) en el sur de California, E.U.A, que son consideradas históricamente la mayor fuente de contaminantes en la CSC (SCCWRP 2011) (Figura 1). Se estima que cada una de estas cuatro plantas de tratamiento descarga más de 3.8×10^8 L/d (100 millones de galones diarios) y representan el 60% del volumen y el 90% de los contaminantes vertidos anualmente por fuentes puntuales (Lyon y Stein 2009).

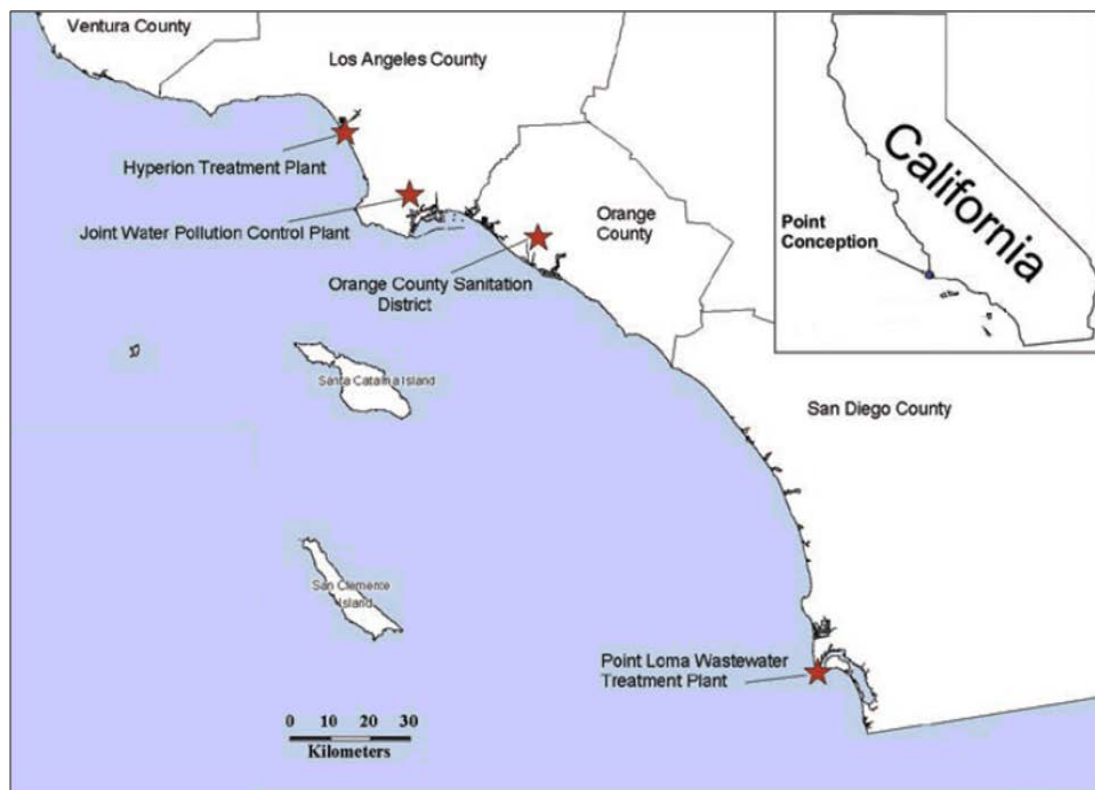


Figura 1. Ubicación de las cuatro principales plantas de tratamiento de aguas residuales de California, Estado Unidos (SCCWRP 2009).

En la tabla I, se muestran los valores de las descargas combinadas de las cuatro plantas de tratamiento de California, E.U.A. del 2005 al 2009 con sus respectivos constituyentes metálicos de interés. Durante los cinco años se puede observar que, como consecuencia de la reutilización de los efluentes y a la conservación del agua, el volumen total de las descargas fue disminuyendo de $1,497 \times 10^9$ L en 2005 a $1,184 \times 10^9$ L en 2009. Esta misma tendencia se presentó en las estimaciones de Ag, Cd, Cu y Zn. Sin embargo, el Hg aumentó en el 2008 (15kg), mientras que las estimaciones de este elemento en el 2009 (12kg) fueron iguales a las encontradas en el 2007 (12kg).

Tabla I. Emisiones combinadas anuales de las cuatro principales plantas de tratamiento de California, Estados Unidos (SCCWRP 2011).

Constituyente	Descargas combinadas				
	2005	2006	2007	2008	2009
Volumen (x10 ⁹ L)	1,497	1,438	1,364	1,285	1,184
Cadmio (kg)	67	64	83	34	25
Cobre (kg)	25,307	23,571	20,729	19,831	16,858
Mercurio (kg)	11	11	12	15	12
Plata (kg)	904	742	500	334	234
Zinc (kg)	30,771	39,070	35,427	30,719	25,736

Otra fuente importante de aguas residuales en la zona costera de la región sur de California, es la Planta Internacional de Tratamiento de Aguas Residuales (PITAR). Esta planta empezó su funcionamiento en enero de 1999, cuenta con un sistema de tratamiento de tipo primario avanzado, se ubica en el Condado de San Diego, California. La planta se construyó, por un acuerdo binacional entre México y Estado Unidos, para tratar exclusivamente las aguas residuales provenientes de la ciudad de Tijuana, Baja California (Figura 2).

A través de un emisor submarino (South Bay Ocean Outfall) de aproximadamente 4.3 Km de longitud a partir de la línea de costa y a una profundidad de 27 m (Gersberg *et al.* 2008), la PITAR descarga un flujo promedio de 95x10⁶ L/d (25 millones de galones diarios) en aguas territoriales estadounidenses sobre el océano Pacífico.

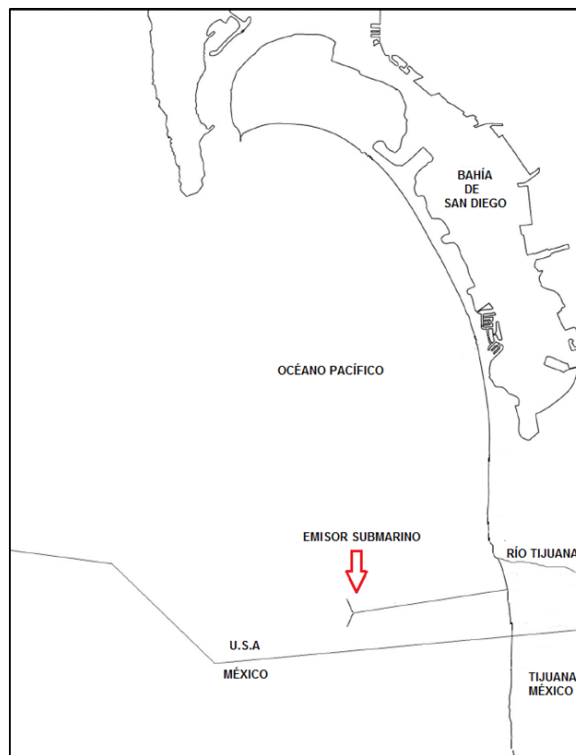


Figura 2. Ubicación del emisor submarino de la PITAR en San Diego, California, Estados Unidos (Gersberg *et al.* 2008).

Históricamente las plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas del Sur de California, Estado Unidos y de Baja California, México, han sido consideradas como una fuente primaria de contaminantes a la zona costera (Orozco-Borbón *et al.* 2006). Ejemplo de ello, un estudio realizado en el Sur de California por Schiff y Gossett (1998), encontraron que los sedimentos superficiales cercanos a las descargas de aguas residuales, se encontraban enriquecidos antropogénicamente por metales pesados (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Ag y Zn) en comparación con las muestras tomadas a la misma profundidad pero lejos de las fuentes puntuales.

En el Estado de Baja California, México, existen varias plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de tipo secundario (Tabla II), donde los efluentes finales se descargan en la costa e impactan de manera determinante el ecosistema costero. Entre las principales se encuentra la planta de tratamiento de Punta Bandera en el municipio de Tijuana, la cual libera a cielo abierto y sobre la línea de costa, un flujo promedio de 80×10^6 L/d de desechos líquidos (Tabla II). También, en el municipio de Playas de Rosarito, se encuentra la planta Rosarito I, que es la única en el territorio mexicano que libera sus aguas de desecho a través de un emisor submarino; a 200 m de la línea de costa y a una profundidad de aproximadamente 12 m. Es importante indicar que las plantas de tratamiento del municipio de Tijuana y Playas de Rosarito son operadas por la Comisión Estatal de Servicios Públicos de Tijuana (CESPT).

Cien kilómetros al sur de Tijuana se encuentra la ciudad y el puerto de Ensenada, donde las plantas de tratamiento del Sauzal, Noreste, El Gallo y El Naranjo, descargan sus aguas tratadas en arroyos que desembocan como punto final en la costa. Estas plantas son operadas por la Comisión Estatal de Servicios Públicos de Ensenada (CESPE).

Tabla II. Información general de las PTAR que descargan en la zona costera de Baja California (CESPT y CESPE, 2013).

PTAR	Municipio	Receptor final	Tipo de descarga	Flujo promedio (L/d)
Punta Bandera	Tijuana	Océano Pacífico	Cielo Abierto	80x10 ⁶
San Antonio del Mar	Tijuana	Océano Pacífico	Cielo Abierto	17x10 ⁴
Rosarito I	Playas de Rosario	Océano Pacífico	Emisor Submarino	60x10 ⁵
Rosarito Norte 70	Playas de Rosarito	Océano Pacífico	Cielo Abierto	10x10 ⁵
Rosarito Norte 140	Playas de Rosarito	Océano Pacífico	Cielo Abierto	43x10 ⁵
Vista Marina	Playas de Rosarito	Océano Pacífico	Cielo Abierto	17x10 ⁴
Puerto Nuevo	Playas de Rosarito	Océano Pacífico	Cielo Abierto	17x10 ⁴
Sauzal	Ensenada	Océano Pacífico	Cielo Abierto	30x10 ⁵
Noreste	Ensenada	Océano Pacífico	Cielo Abierto	27x10 ⁵
El Gallo	Ensenada	Océano Pacífico	Cielo Abierto	14x10 ⁶
El Naranjo	Ensenada	Océano Pacífico	Cielo Abierto	32x10 ⁶

Además de las descargas de aguas residuales ya mencionadas, es importante indicar que existen descargas clandestinas de aguas residuales no tratadas provenientes de fuentes como viviendas, restaurantes y hoteles, los cuales descargan directamente en la costa o en arroyos (por ejemplo: El Gallo y Cuatro Milpas). En el caso de los arroyos, estos pueden aumentar su caudal durante eventos pluviales transportando los residuos y generando un mayor impacto al ecosistema costero.

De acuerdo a la información proporcionada por CESPT y CESPE, la concentración de metales en los efluentes de las PTAR (Tabla III), no rebasan los límites máximos permisibles para aguas costeras establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996. Sin embargo, la planta de Punta Bandera es la única que rebasa el límite máximo permitido de sólidos suspendidos totales establecido por la norma mexicana antes mencionada.

Tabla III. Concentración promedio de metales pesados y sólidos suspendidos totales (SST) en los efluentes de las PTAR de los municipios de Tijuana, Playas de Rosarito (informe 2013) y Ensenada (informe 2012).

PTAR	SST	Cd	Cu (mg/L)	Hg	Zn
Punta Bandera	275.96	5.7×10^{-3}	8.6×10^{-2}	2.9×10^{-2}	0.32
San Antonio del Mar	42.20	6.6×10^{-3}	9.1×10^{-2}	7.0×10^{-4}	0.35
Rosarito I	17.93	2.6×10^{-3}	2.7×10^{-2}	6.2×10^{-4}	0.11
Rosarito Norte 70 y 140	6.95	4.6×10^{-3}	5.1×10^{-2}	8.9×10^{-4}	0.23
Vista Marina	44.70	6.3×10^{-3}	7.6×10^{-2}	6.8×10^{-4}	0.31
Puerto Nuevo	21.48	6.3×10^{-3}	7.4×10^{-2}	6.5×10^{-4}	0.33
Sauzal	6.4	ND	3.8×10^{-3}	ND	0.05
Noreste	12.50	ND	4.0×10^{-4}	ND	5.9×10^{-2}
El Gallo	31	ND	1.1×10^{-2}	3.0×10^{-4}	0.02
El Naranjo	13	1.2×10^{-3}	4.6×10^{-3}	2.7×10^{-2}	0.02

ND: no detectado.

Para evaluar el impacto ambiental que estas descargas antropogénicas tienen en la distribución espacial de metales pesados 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, 1992, 1996, Segovia-Zavala *et al.* 1998, Lares *et al.* 2009), en sedimentos (Gutiérrez-Galindo *et al.* 1994, 2007, Villaescusa-Celaya *et al.* 1997, 2000, Huerta-Díaz *et al.* 2008, Muñoz-Barbosa *et al.* 2004, 2012) y en organismos (Suárez-Vidal y Acosta-Ruíz 1976, Gutiérrez-Galindo y Flores-Muñoz 1986, Reynoso-Nuño y Jorajuria 1988, Lares-Reyes 1988, Revuelta-Cortes 1995, Muñoz-Barbosa *et al.* 2000, Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa 2001, 2003, Lares *et al.* 2002, Segovia-Zavala *et al.* 2003, 2004). En general, se ha encontrado que las distribuciones espaciales de Ag, Cu y Hg en la costa oeste de Baja California se encuentran estrechamente ligadas a las actividades del hombre, la de Cd a procesos físicos como surgencia y advección costera, y la de Zn a la producción y destrucción de partículas orgánicas.

1.5 Impacto de la investigación

Es reconocido que los estudios de contaminación por metales pesados en el medio marino proporcionan información sobre el estado actual y las tendencias de calidad del sistema, lo cual ayudará a los tomadores de decisión a elegir las herramientas de gestión adecuadas para la protección y

conservación de los ecosistemas marinos costeros, en general, y la salud humana, en particular.

El impacto del estudio propuesto radica en examinar metales pesados importantes desde el punto de vista de salud pública, en el contexto de la asociación que existe entre su concentración y distribución en el medio marino y la industrialización y asentamientos humanos (descargas de aguas residuales domésticas tratadas introducidas al mar) en la costa oeste de Baja California.

La investigación valorará en escala regional las concentraciones de metales pesados que pueden repercutir en el aprovechamiento de las pesquerías de la región (desarrollo de la acuicultura) y de las zonas de recreación a lo largo del corredor turístico de la costa noroccidental de Baja California.

El proyecto en el ámbito científico estudiará el efecto que las condiciones ambientales, antropogénicas, biológicas y oceanográficas (surgencias) tienen en el grado de contaminación por metales pesados existente en las aguas de las diferentes localidades examinadas. Proporcionará información sobre el estado de contaminación y una comparación entre las concentraciones de metales pesados de la región transfronteriza California, Estados Unidos-Baja California, México. Los resultados obtenidos serán de utilidad al sector productivo (privado y cooperativista) y de gobierno para la implementación de proyectos productivos

y programas de prevención, rehabilitación y conservación de la calidad de aguas costeras de la región.

El estudio investigó durante 2007, 2008 y 2010 la distribución espacial de metales pesados y la variación temporal en ocho localidades de la región. Esto generó conocimiento científico que permite identificar tendencias geográficas y temporales de los metales pesados en la región. De la misma forma, esta investigación aporta información de referencia para conocer el comportamiento de la contaminación por estos elementos y su relación con el desarrollo económico y social que actualmente presenta cada localidad examinada.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

- Determinar la distribución espacial y temporal de la concentración de Ag, Cd, Cu, Hg y Zn en tejidos del mejillón *Mytilus californianus* en la costa oeste de Baja California.

2.2 Objetivos particulares

- Determinar si las concentraciones de metales pesados encontradas en el mejillón están dentro de los límites de tolerancia de salud pública establecidos por las autoridades sanitarias internacionales y si representan o no un riesgo para su comercialización y consumo humano.
- Proveer información de referencia para detectar cualquier incremento o decremento futuro en los niveles de metales pesados en los organismos estudiados.
- Establecer una comparación entre las concentraciones de metales pesados encontradas en organismos de las costas del Sur de California, Estados Unidos y las reportadas en Baja California, México.
- Determinar la efectividad de *M. californianus* como indicador de Ag, Cd, Cu, Hg y Zn.

2.3 Hipótesis

Con base a lo descrito en los antecedentes y en la justificación del presente estudio, se establecieron las siguientes hipótesis de investigación:

- Debido a que la mayor densidad poblacional e industrial se encuentra ubicada al norte y en menor cantidad en el centro y sur del área de estudio, se espera que las concentraciones de Ag, Cu y Hg, las cuales están estrechamente ligadas a las actividades del hombre, presenten en los mejillones una distribución con un gradiente de norte a sur a lo largo de la costa oeste de Baja California. En contraste, dado que Cd y Zn están relacionados más a fuentes naturales que antropogénicas, se espera que tengan una distribución espacial diferente.

- El constante crecimiento poblacional; la modificación del entorno natural de la línea de costa por la construcción de vías de transporte terrestre, puertos, playas turísticas, nuevos asentamientos, industrias, constantes descargas de aguas residuales domésticas e industriales, así también las clandestinas, entre otros, son factores que pueden generar el aumento de metales pesados en *M. californianus* con el paso del tiempo. Debido a lo anterior, se espera que las concentraciones de los metales, principalmente los que están asociados con las actividades antropogénicas (Ag, Cu y Hg) presenten en el tejido del mejillón un incremento del 2007 al 2010.

- Los trabajos realizados en el área estudio indican que, con excepción del Cd, los metales objeto de investigación no rebasan los límites máximos permisibles. Por lo tanto, se espera que los niveles de Cu, Hg y Zn en el tejido de *M. californianus* se encuentren dentro los límites de tolerancia de salud pública establecidos por las autoridades sanitarias internacionales y no representen un riesgo para su comercialización y consumo humano.

- En la costa del Sur de California, la cual es una de las zonas más industrializadas del mundo, existen cuatro grandes descargas de aguas residuales que introducen volúmenes considerables de contaminantes. Por esta razón, se espera que los niveles de metales pesados encontrados en tejido de mejillón a lo largo de la zona costera del sur de California, Estados Unidos, sean mayores que lo encontrado en las costas de Baja California, México.

- Los metales esenciales (Cu y Zn) pueden ser regulados en los tejidos de los organismos de manera más eficiente (altera el funcionamiento como indicadores) que los no esenciales (Ag, Cd y Hg). Por lo tanto, se espera que *M. californianus* sea un indicador más efectivo de Ag, Cd y Hg que de Cu y Zn.

3. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio es la costa occidental de Baja California, localizada desde la frontera México-Estados Unidos (Tijuana-San Diego) hasta la Bahía de Sebastián Vizcaíno (Figura 3). La parte norte del área de estudio se encuentra dentro de la parte sur de la región conocida como la Cuenca del Sur de California (CSC), la cual tiene un área de 80,000 Km², consta de más de 300 km de línea de costa (SCCWRP 2009), y está delimitada al norte por Punta Concepción, al sur por Cabo Colonet y de este a oeste se extiende desde la línea de costa hasta el Sistema de la Corriente de California (SCC) (Mearns 1973, Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa 2003, Pérez-Rodríguez 2011).

En las costas de Baja California ocurren surgencias durante todo el año, siendo éstas de mayor intensidad en primavera y verano (Lares-Reyes 1988). Las aguas advectadas provienen de profundidades inferiores a los 100 metros y la extensión hacia el mar de la estructura horizontal superficial típica de surgencias, se observa hasta 50 km mar adentro, aproximadamente (Gómez-Valdez 1983, Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa 2003). Los vientos, que son los principales responsables de que se desarrollen los eventos de surgencia, tienen un fuerte componente hacia el ecuador la mayor parte del año, con los valores promedio máximos durante mayo y junio, esto genera un surgimiento de aguas durante todo el año, el cual, se intensifica en primavera y verano (Muñoz-Barbosa 1997). Además, en Baja California se presentan fuertes vientos conocidos como “Santa Ana” que soplan del este o noreste (de tierra hacia el

mar) transportando material inorgánico particulado (polvo) y están asociados a alta temperatura ambiente y poca humedad relativa. Los vientos se presentan generalmente entre octubre y marzo, con intensidades de hasta 80 km h^{-1} y su efecto es perceptible desde la costa hasta cientos de kilómetros mar adentro (Sosa-Avalos *et al.* 2005).

La hidrodinámica del área de estudio es compleja, con un patrón de corrientes dominado por el SCC que transporta aguas de norte a sur (Lynn *et al.* 1982), las cuales, son relativamente frías y ricas en nutrientes (Wilkinson *et al.* 2009). En general, las corrientes son variables, con inversiones estacionales en la dirección del flujo, pero orientadas principalmente a lo largo de la costa y con una velocidad promedio anual de 19 cm s^{-1} (Muñoz-Barbosa 1997). El lecho marino del área de estudio está formado principalmente por fondos de arena y sedimento lodoso, y sobre la plataforma continental predominan los sedimentos arenosos (Dailey *et al.* 1993). El ambiente oceánico también varía decadalmente (Smith 1995), durante los eventos de El Niño (normalidad tibia) y La Niña (anormalidad fría) (Gutiérrez-Galindo *et al.* 2007).

La CSC, cuyo extremo sur incluye la parte norte del área de estudio del presente trabajo, es un ecosistema rico en organismos con más de 5000 especies de invertebrados, 500 especies de peces (SCCWRP 2010), 195 especies de aves (Dailey *et al.* 1993) y 20 especies de mamíferos marinos, incluyendo a la ballena azul (*Balaenoptera musculus*). Además, la CSC es una

de las principales paradas migratorias del Pacífico, en particular de aves marinas, las cuales tienen rutas de migración de norte a sur (SCCWRP 2010).

El clima de la región es de tipo mediterráneo con veranos secos y cálidos e inviernos húmedos y fríos (Carlucci *et al.* 1986), y la precipitación pluvial es escasa (Gutiérrez-Galindo *et al.* 2007). Debido al carácter semiárido de la región, la mayoría de los ríos están secos la mayor parte del año. Los mayores aportes de agua dulce a la zona costera son las descargas de aguas residuales de las metrópolis de San Diego, Orange y Los Angeles en E.U.A. y de las ciudades de Tijuana (Planta de Punta Bandera y San Antonio del Mar), Playas de Rosarito (Planta Rosarito I, Rosarito Norte 70, Rosarito Norte 140, Vista Marina y Puerto Nuevo) y Ensenada (Planta El Gallo, El Naranjo, Sauzal y Noreste) en el lado mexicano.

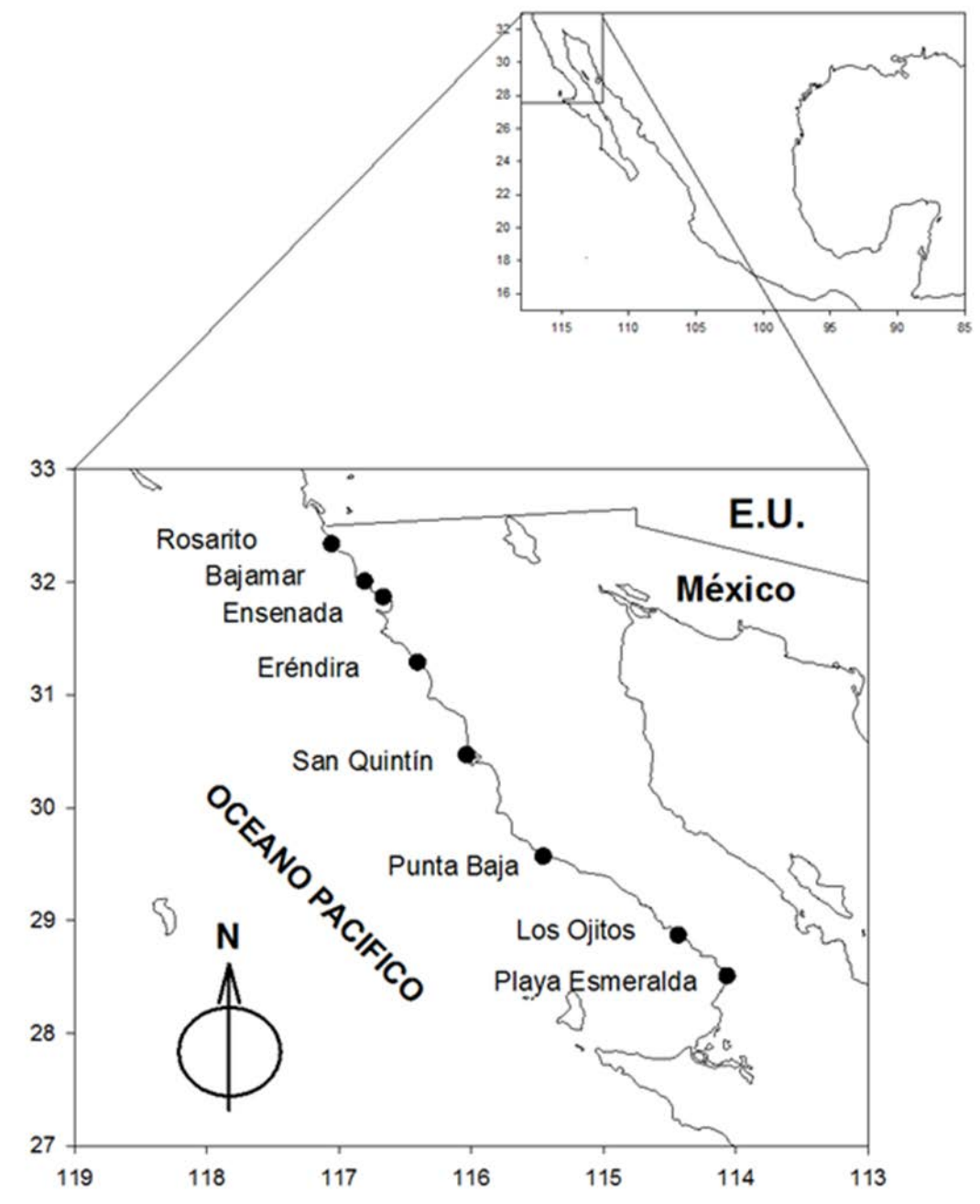


Figura 3. Área de estudio y localidades de colecta de mejillones *Mytilus californianus*.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Colecta de muestras

Se realizaron recolectas de mejillones *Mytilus californianus* durante 2007 (noviembre 23 a diciembre 10), 2008 (junio 4-8) y 2010 (junio 6-16), en ocho localidades distribuidas a lo largo de 600 km de costa, desde la zona fronteriza de Baja California, México-California, Estados Unidos hasta la Bahía Sebastián Vizcaíno al sur de Baja California. Las localidades de norte a sur fueron: Rosarito, Bajamar, Bahía Todos Santos (UABC-Ensenada), Eréndira, Bahía de San Quintín (Chorera), Punta Baja y Bahía Sebastián Vizcaíno (Playa Esmeralda y Los Ojitos) (Figura 3). Estos sitios de recolecta fueron seleccionados con base a las localidades geográficas representativas de la costa Occidental de Baja California y a la disponibilidad de organismos. El criterio de la selección se realizó considerando Rosarito y Bajamar, como zona industrial; Ensenada, Eréndira y San Quintín como zona agrícola y minera; Punta Baja, Los Ojitos y Playa Esmeralda como zona de baja actividad antropogénica.

En cada una de las localidades se colectaron 50 organismos de un mismo manto, de una talla de 40-60 mm, esto último con la finalidad de minimizar las diferencias en la acumulación de metales pesados debido a edad y variación en la velocidad de filtración (Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa 2001) y a un mismo nivel de marea para evitar las variaciones debidas a las diferencias

fisiológicas causadas por los diferentes grados de exposición al aire (Coleman 1980). De esta manera se asegura poca variabilidad en el índice de condición, uniformidad de edad y pertenencia a una sola población (Ritz *et al.* 1982, Phillips 1976, Quezada-Hernández 2010).

Durante las colectas se utilizaron guantes de plástico y un cuchillo de buzo de acero inoxidable para desprender al organismo del sustrato, este último material ha demostrado no contaminar significativamente (Groves 1977). Inmediatamente después de la recolecta los organismos fueron transferidos a bolsas de polietileno de cierre hermético previamente lavadas con agua desionizada. Enseguida se colocaron en hieleras y se transportaron al laboratorio donde fueron congeladas a -20°C para su posterior análisis.

4.2 Análisis de muestras

4.2.1 Limpieza de material

Todo material de plástico utilizado en los análisis se sometió al siguiente proceso de limpieza. Se mantuvo por una semana en una solución al 2% de jabón Micro. Posteriormente, se enjuagó varias veces con agua desionizada e inmediatamente se transfirió a una solución al 50% (v/v) de HCl donde permaneció por espacio de una semana. Al término de este periodo, el material se enjuagó 5 veces con agua desionizada y se dejó secar, luego se guardó en un recipiente de plástico con cierre hermético, previamente lavado.

El material de vidrio utilizado en los análisis se sometió al mismo procedimiento de limpieza que el material de plástico con la única diferencia que se utilizó HNO_3 al 50% (v/v) en lugar del HCl al 50% (v/v).

4.2.2 Disección, medición y homogenización

Los mejillones se descongelaron y lavaron con agua desionizada para remover la arena y la epibiota presente. Cada una de las muestras de 50 organismos, se separó en 3 submuestras integradas por 15 organismos de cada una con la finalidad de reducir la variación individual de la concentración de los metales pesados (Stephenson *et al.* 1979). Posteriormente se midió el largo, ancho y alto (mm) de las valvas de cada organismo con un Vernier (pie de rey). Los organismos no fueron separados por sexo por que la diferencia de concentración de algunos metales debido al sexo no son ni muy grandes (e.g. Cd) ni significativas (e.g. Cu) y pueden minimizarse mediante un muestreo aleatorio (Latouche y Mix 1982). Utilizando un bisturí de acero inoxidable, los organismos se abrieron y se disectaron separando la gónada y el músculo. Las gónadas se separaron con el objeto de minimizar las variaciones estacionales del peso del tejido blando debido al estado reproductivo del organismo (Cossa *et al.* 1979). Durante la disección, el músculo de cada uno de los organismos fue transferido a un frasco de plástico de boca ancha de 250 mL donde se registró su peso individual.

Por último, el tejido de cada una de las submuestras de 15 organismos fue homogenizado a 45 r.p.m. utilizando un homogenizador Vitris 45 equipado con aspas de titanio. Las muestras homogenizadas se almacenaron a -20°C hasta su posterior análisis.

4.2.3 Digestión y control de calidad

4.2.3.1 Análisis de Ag, Cd, Cu y Zn

Para la digestión de las muestras se utilizó el método modificado de Stephenson *et al.* (1979). Brevemente, se tomó una alícuota (~5.0 g de peso húmedo) del tejido homogenizado de cada una de las submuestras a analizar, se colocaron en vasos precipitado de 25 mL, se le adicionó 5 mL de HNO₃ concentrado (grado metal traza), se cubrieron con un vidrio de reloj y se dejaron a temperatura ambiente durante toda la noche. A la mañana siguiente, las muestras fueron calentadas a 50°C durante 2 horas aproximadamente. Enseguida se pusieron a reflujo a 100°C por 4 horas. Posteriormente se les retiró el vidrio de reloj y se llevaron a sequedad, luego se les adicionó 1 mL de agua desionizada y se dejaron evaporar lentamente hasta que el residuo estuvo ligeramente húmedo. Finalmente, se les agregaron 20 mL de HNO₃ al 1% (v/v), después la solución fue transferida cuantitativamente en tubos de centrifuga de 50 mL.

4.2.3.2 Análisis de Hg

Se tomó una alícuota (~5.0 g de peso húmedo) del tejido homogenizado de cada una de las submuestras a analizar, se colocaron en vasos precipitado de 25 mL a los cuales se le adicionaron 10 mL de HNO₃ concentrado (grado metal traza), se cubrieron con un vidrio de reloj y se dejaron a temperatura ambiente durante toda la noche. A la mañana siguiente, las muestras fueron calentadas a 50°C por 2 horas aproximadamente y luego se pusieron a reflujo a 125°C por 5 horas. Posteriormente se enfriaron, y se transfirieron cuantitativamente a tubos de centrífuga de 50 mL, donde se les adicionó 0.5 mL K₂Cr₂O₇ al 1% (v/v), se diluyeron a 40 mL con agua desionizada, se agitaron y se dejaron estabilizar por lo menos durante 30 min.

Para evaluar la calidad de los procedimientos analíticos empleados en este estudio, por cada 6 muestras se analizó una de tejido de ostión SRM-1566b de la National Institute of Standards and Technology (NIST) y un blanco de procedimiento (Anexo I).

4.2.4 Porcentaje de humedad

El porcentaje de humedad se determinó por medio de gravimetría. Primero se llevó a peso constante el material a utilizar (navecillas), inmediatamente después se le colocó 1 gramo de tejido blando homogenizado

de cada muestra y se colocaron en una estufa de convección a 70°C durante 72 horas. Finalmente, el porcentaje de humedad se obtuvo por diferencia de pesos.

4.2.5 Análisis instrumental

La concentración de Cd, Cu y Zn, se determinó mediante la técnica de flama aire-acetileno usando un espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian modelo SpectrAA 220 FS. Por otro lado, el Hg se analizó mediante la técnica de vapor frío usando el mismo equipo pero con un generador de vapor VGA-77. Finalmente, para la determinación de Ag se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica marca Agilent Technologies 200 Series AA equipado con horno de grafito (GTA 120).

Los límites de detección (LD) de cada uno de los elementos analizados se presentan en el Anexo II.

4.2.6 Índice de condición

El índice de condición (IC) se calculó usando la expresión propuesta por Lobel *et al.* (1991):

$$IC = \frac{\text{Peso seco de tejido blando}}{\text{Largo(cm)} \times \text{Ancho(cm)} \times \text{Alto(cm)}} = \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

El índice de condición se puede considerar como un indicador del estado fisiológico del organismo ya que refleja la cantidad de energía almacenada. Los mejillones en buenas condiciones tienen una mayor proporción de tejido blando en relación a una longitud o a un volumen dado y por ende un mayor índice. El índice de condición también refleja los cambios en el estado nutricional y la salud de los organismos. Un aumento en esta relación refleja un incremento en los constituyentes orgánicos asociados con el crecimiento, los cuales dependen del balance entre la disponibilidad de alimento, la velocidad de filtración y el catabolismo. Una reducción del índice está asociada a periodos de utilización de las reservas o de desove (Muñoz-Barbosa 1997).

4.2.7 Normalización por el índice de condición

La normalización de las concentraciones de metales en el tejido blando de los mejillones por el índice de condición, se realizó de acuerdo a lo propuesto por Lares y Orians (1997):

$$\mathbf{NORM} = \mathbf{CoMtb} \left(\frac{\mu\mathbf{g}}{\mathbf{g}} \right) \times \mathbf{IC} \left(\frac{\mathbf{g}}{\mathbf{cm}^3} \right) = \frac{\mu\mathbf{g}}{\mathbf{cm}^3}$$

Donde:

NORM = Normalización por el índice de condición.

CoMtb = Concentración del metal en tejido blando (peso seco).

IC = Índice de Condición.

Al normalizar la concentración del metal pesado en *M. californianus* con respecto al índice de condición, se elimina parte de la variabilidad debida a factores externos; es decir, se elimina variabilidad no debida a la concentración del metal en el ambiente. Esto último es muy útil, pues al establecer esta diferencia entre la variabilidad total de un metal en tejido de mejillón y la variabilidad normalizada por el índice de condición, se puede determinar la capacidad que el mejillón tiene como indicador de metales pesados.

Una forma de comparar la concentración cruda y la concentración normalizada por el índice de condición es realizando una correlación entre ellas, si de esta correlación se obtiene un coeficiente de correlación significativo, esto indica que la normalización con respecto al índice de condición no eliminó una cantidad suficiente de variabilidad como para provocar diferencias entre la concentración cruda y la concentración normalizada. Esto, a su vez, muestra que los factores externos, no debidos a la concentración del metal en el medio, tales como temperatura, salinidad, posición en la columna de agua y condición del organismo, no afectan de manera importante la variabilidad de la concentración de ese metal en el mejillón y, por lo tanto, la concentración del metal en sus tejidos puede considerarse como un buen reflejo de la concentración del mismo metal en el ambiente marino.

Por el contrario, un coeficiente de correlación no significativo entre la concentración normalizada y la cruda, indica que la normalización eliminó una cantidad de variabilidad suficiente como para que las variabilidades de las

concentraciones cruda y normalizada difieran considerablemente. Esto muestra que factores externos ajenos a la concentración del metal en el medio intervienen de manera determinante en la variabilidad y, por tanto, la concentración de ese metal en el mejillón no es un buen reflejo de la concentración del mismo metal en el medio (Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa 2001). Por consiguiente, se determina que el organismo no es un buen indicador para ese metal en particular.

4.2.8 Límite(s) Máximo(s) Permisible(s) (LMP)

Para determinar si las concentraciones de metales pesados (Cd, Cu, Hg y Zn) encontradas en el mejillón *M. californianus* están por debajo de los límites máximos permisibles, se tomó como referencia lo establecido por las autoridades sanitarias internacionales (Tabla IV).

Es importante mencionar que de acuerdo a los metales objeto de estudio, la normatividad mexicana (NOM-242-SSA1-2009) solamente contempla para moluscos los límites máximos permisibles de Cd y Hg, pero estos son similares a lo que establecen las autoridades internacionales como la FAO (1983), FAO/WHO (2004) y EC (2006), por esta razón no fue contemplada. En el caso particular de Ag, aún no se ha determinado los límites máximos permisibles por ninguna autoridad sanitaria nacional e internacional.

Tabla IV. Límites máximos permisibles de metales pesados en moluscos ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso húmedo), establecidos por diferentes autoridades sanitarias internacionales.

Autoridades internacionales	Cd	Hg	Cu	Zn
EC (2006). Reglamento de la Comisión de las Comunidades Europeas (1881/2006)	1.0	0.5	/	/
FDA (2007). Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos	4.0	1.0	/	/
FAO/WHO (2004). Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura / Organización Mundial de la Salud	2.0	0.05-1	/	/
FAO (1983). Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura	1.0	0.5	20	70
WHO (1982). Organización Mundial de la Salud	2.0	/	10	100
WHO (1976). Organización Mundial de la Salud	/	0.5	/	/

4.3 Análisis estadístico

Para detectar diferencias estadísticamente significativas entre los sitios de muestreo en las variaciones espaciales y temporales, se usó la prueba paramétrica de análisis de varianza de una vía (ANOVA), seguida de la prueba a posteriori Tukey. Previamente, para cumplir los requisitos necesarios del análisis de varianza paramétrico se aplicaron pruebas de homogeneidad de varianza (Prueba de Bartlett) y de normalidad (Kolmogorov-Smirnov) a los datos transformados por Log_{10} . Todas las variables cumplieron con las pruebas de homogeneidad de varianzas y normalidad.

También, para determinar si *M. californianus* es un buen indicador o no de los metales objeto de estudio, se llevó a cabo un análisis de correlación Producto-Momento de Pearson, entre la concentración de peso seco del metal en el mejillón y la concentración normalizada por el índice de condición, propuesto por Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa (2001). Además, se realizaron correlaciones entre metales para encontrar las posibles asociaciones. Por último, para identificar grados de similitud entre localidades de recolecta y entre distribuciones espaciales de metales pesados, se realizaron análisis de agrupamiento jerárquico (Hierarchical Clustering). El análisis de agrupamiento jerárquico divide al universo de variables en grupos con características similares. De esta forma se pueden identificar estaciones de muestreo, semejantes en cuanto concentración de metales en *M. californianus* se refiere, o metales que tienen un patrón de distribución parecido.

5. RESULTADOS

5.1 Variación espacio-temporal (2007-2008-2010)

5.1.1 Metales

5.1.1.1 Plata

La concentración de plata en *M. californianus* en 2007, presentó un gradiente de norte a sur bien definido (Figura 4 a). La máxima concentración se registró en Rosarito ($0.479 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y la mínima en Los Ojitos ($0.025 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.). En 2008 y 2010, las concentraciones de plata presentaron muy poca variabilidad y con una ligera tendencia a mostrar mayores concentraciones en el norte y menores en el sur (Figura 4 b y c). La máxima concentración en 2008 se presentó en Bajamar ($0.096 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y la mínima en Los Ojitos ($0.026 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) (La localidad de Rosarito no fue analizada este año debido que la muestra se extravió). El valor máximo en 2010 se registró en Ensenada ($0.110 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y el mínimo en Playa Esmeralda ($0.043 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.).

En general, para los tres años, el análisis de varianza detectó que las concentraciones de plata de las estaciones más al norte como Rosarito, Bajamar y Ensenada fueron significativamente mayores ($p < 0.05$) con respecto a los otros sitios. Sin embargo, no se encontraron diferencias significativas ($p > 0.05$) interanuales, aunque es importante señalar que de los tres años, el 2007 registró las mayores concentraciones de plata, en particular al norte del área de estudio.

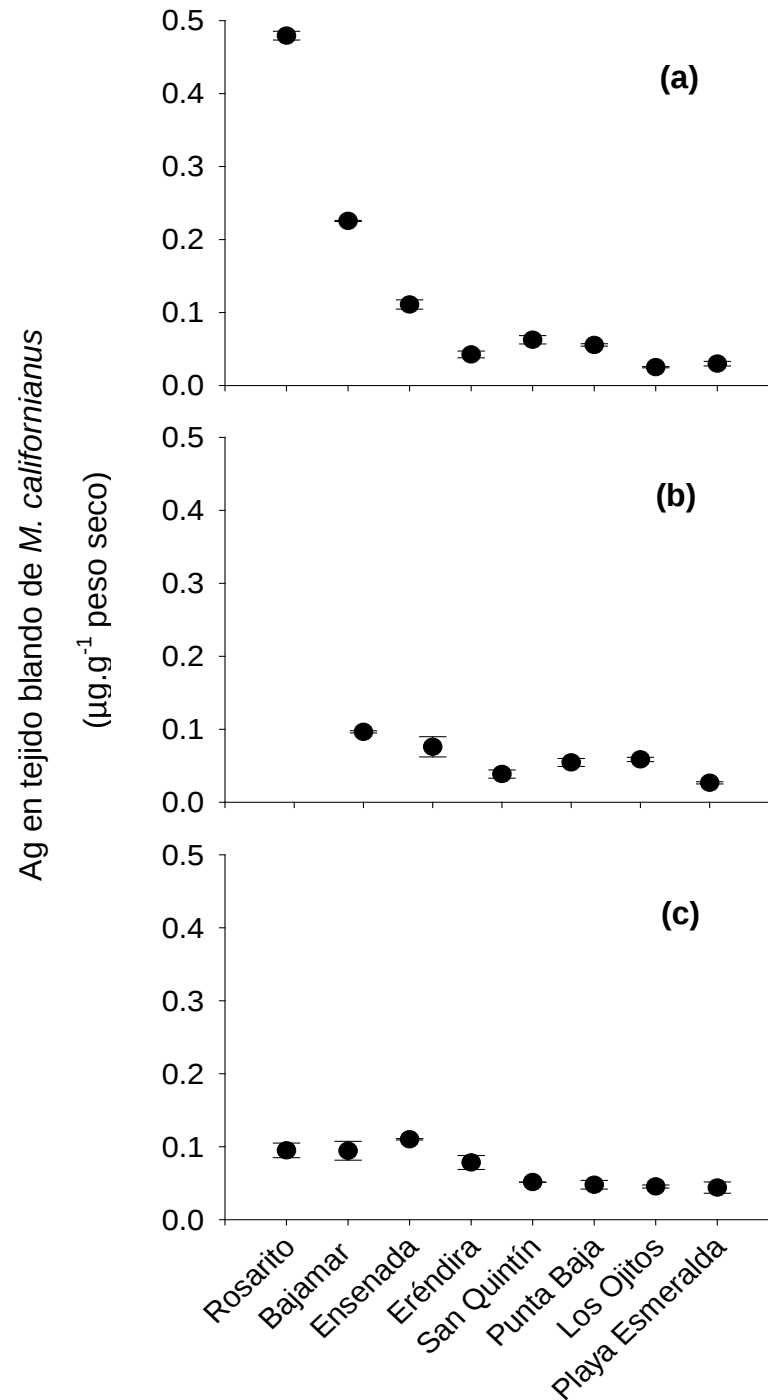


Figura 4. Variación espacial de Ag en *M. californianus* durante 2007 (a), 2008 (b) y 2010 (c). Las barras verticales representan ± 1 error estándar y cada punto es la media de 3 réplicas de 15 organismos cada una.

5.1.1.2 Cadmio

La distribución espacial de cadmio en 2007 presentó tres regiones: la norte (Rosarito, Bajamar y Ensenada) con concentraciones significativamente bajas ($p < 0.01$), la centro (Eréndira, San Quintín y Punta Baja) con concentraciones significativamente altas ($p < 0.01$) y la sur (Los Ojitos y Playa Esmeralda) con concentraciones significativamente bajas ($p < 0.01$). El valor máximo para este año se registró en Eréndira ($7.09 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y el mínimo en Ensenada ($1.33 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) (Figura 5 a).

La localidad de Ensenada presentó la concentración ($2.31 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) significativamente más baja ($p < 0.01$) en 2008 y la mayoría de las concentraciones significativamente altas ($p < 0.01$) se dieron nuevamente en la región centro-sur (Eréndira, San Quintín y Punta Baja). El valor máximo de cadmio se registró en la localidad de Punta Baja ($13.36 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) (Figura 5 b). La distribución espacial de cadmio en 2010 fue similar a los dos años anteriores. La localidad de Rosarito ($1.32 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y Ensenada ($0.57 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.), en el norte, presentaron las concentraciones significativamente más bajas ($p < 0.01$). La región centro-sur (Eréndira, Punta Baja y Los Ojitos) presentaron las concentraciones significativamente más altas ($p < 0.01$). El valor máximo para este año se registró en Eréndira ($7.83 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) (Figura 5 c).

El análisis de varianza identificó que los valores del 2008 son significativamente mayores ($p < 0.01$) a los de 2007 y 2010.

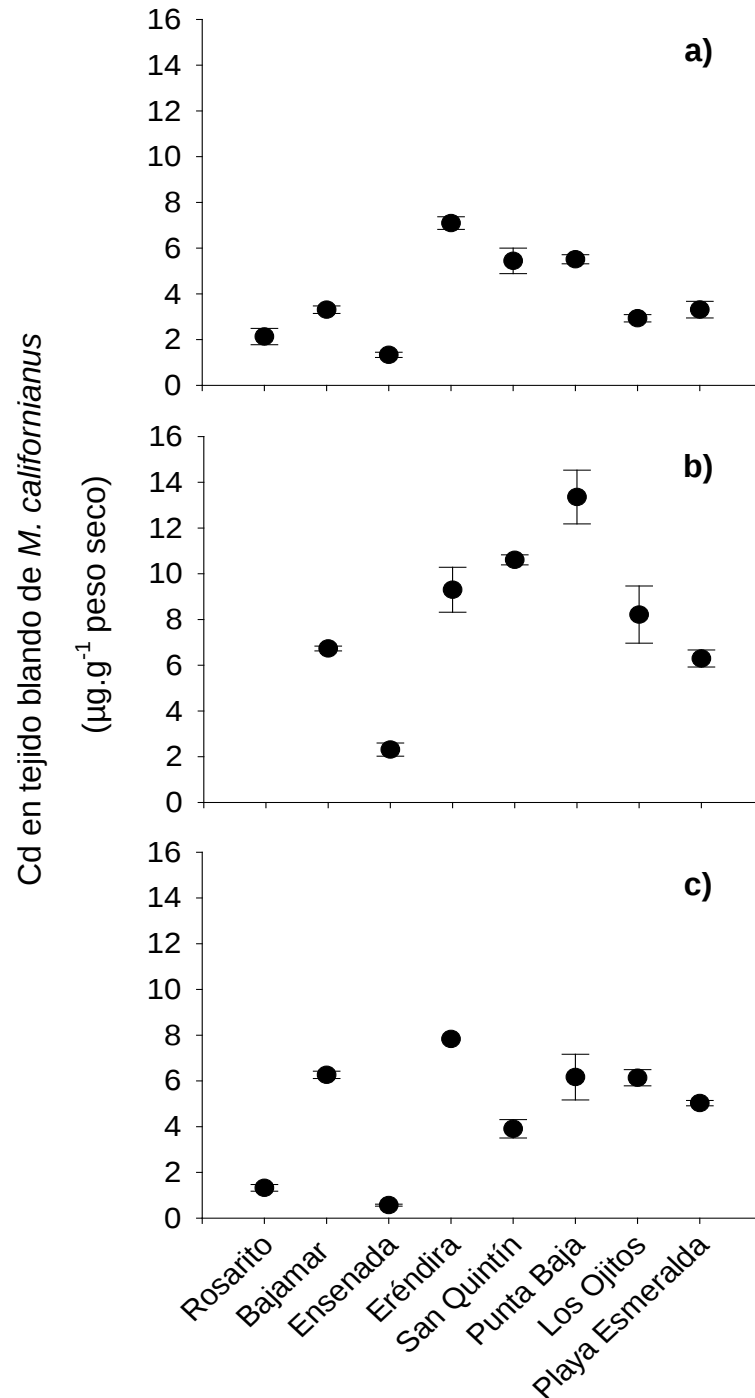


Figura 5. Variación espacial de Cd en *M. californianus* durante 2007 (a), 2008 (b) y 2010 (c). Las barras verticales representan ± 1 error estándar y cada punto es la media de 3 réplicas de 15 organismos cada una.

5.1.1.3 Cobre

La distribución espacial de cobre correspondiente al 2007 mostró un ligero gradiente de norte a sur (Fig. 6 a). Rosarito, en el norte, presentó la concentración más alta ($5.40 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y Playa Esmeralda, en el extremo sur del área de estudio, presentó la concentración más baja ($3.71 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.). El análisis de varianza detectó muy pocas diferencias significativas ($p < 0.01$) entre los sitios de estudio, lo cual no contribuye a establecer una tendencia clara.

La máxima concentración de cobre se presentó en San Quintín en 2008 y 2010 (6.83 y $6.21 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s., respectivamente), mientras que el valor mínimo en 2008 se registró en Los Ojitos ($3.52 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) en el sur y en 2010 en Bajamar ($3.8 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) al norte del área de estudio (Figura 6 b y c). El análisis de varianza detectó diferencias significativas ($p < 0.05$) solamente entre los valores extremos antes mencionados. También, se puede observar un comportamiento similar en las distribuciones espaciales entre estos dos años.

El análisis de varianza no detectó diferencias significativas ($p > 0.05$) entre los tres años de estudio. Sin embargo, las concentraciones registradas en 2008 y 2010 fueron ligeramente mayores que en 2007, particularmente en el centro del área de estudio.

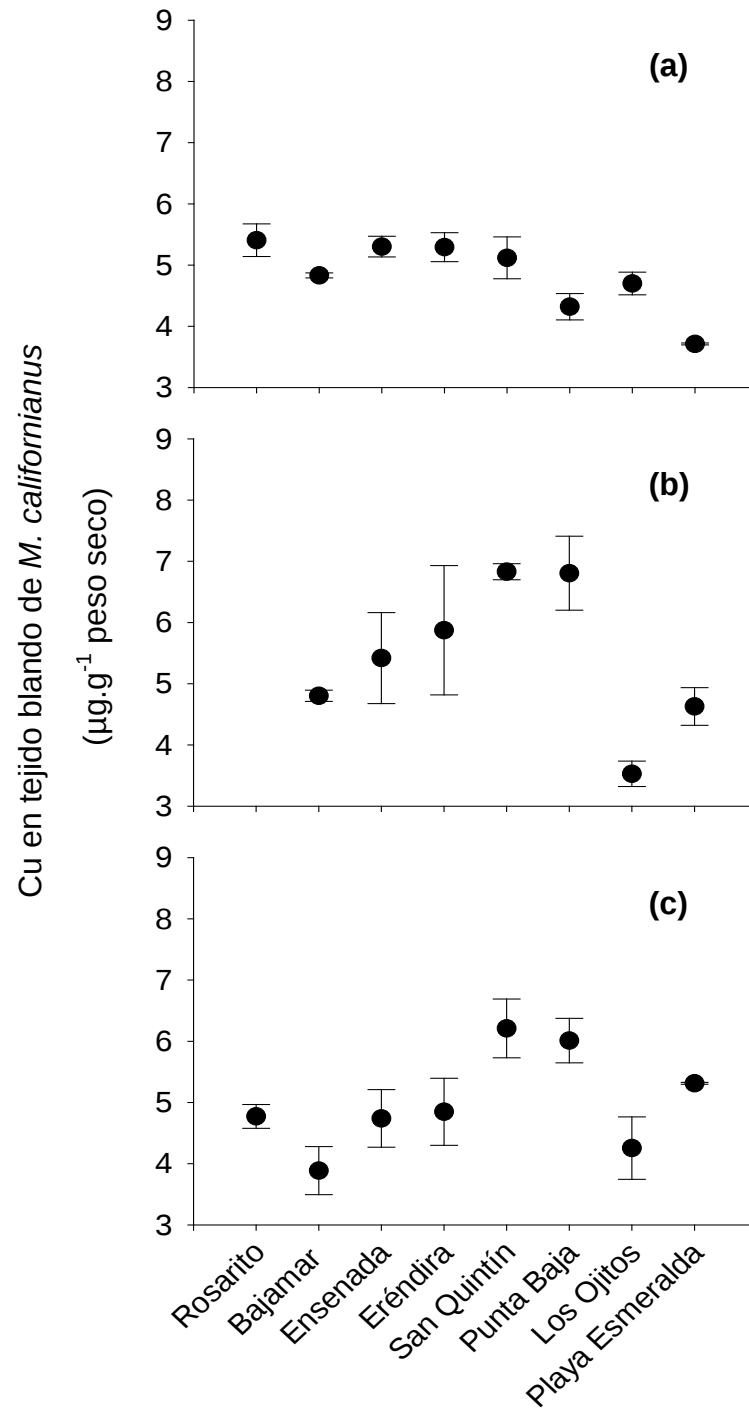


Figura 6. Variación espacial de Cu en *M. californianus* durante 2007 (a), 2008 (b) y 2010 (c). Las barras verticales representan ± 1 error estándar y cada punto es la media de 3 réplicas de 15 organismos cada una.

5.1.1.4 Mercurio

La concentración de mercurio registrada en Rosarito en 2007 ($0.058 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) fue significativamente más alta ($p < 0.05$) a todas las demás en este año, y la concentración en Eréndira ($0.014 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) es la mínima encontrada, además que fue significativamente menor ($p < 0.05$) a todas las demás. Concentraciones intermedias en el resto del área de estudio ayudan a que se observe un gradiente de norte a sur relativamente bien definido en este año (Figura 7 a). El análisis de varianza no encontró diferencias significativas ($p < 0.01$) entre las localidades de la región centro sur (Ensenada, San Quintín, Punta Baja, Los Ojitos y Playa Esmeralda). La máxima concentración de mercurio en 2008, se presentó en Bajamar ($0.064 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y la mínima en Los Ojitos ($0.011 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) (Figura 7 b). El análisis de varianza detectó diferencias significativas ($p < 0.01$) solamente entre los valores extremos antes mencionados.

Las localidades de Rosarito ($0.092 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y Bajamar ($0.110 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.), al norte del área de estudio, presentaron las concentraciones más altas en 2010, mientras que las más bajas se localizaron en Los Ojitos ($0.020 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y Playa Esmeralda ($0.024 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) en el extremo sur (Figura 7 c). El análisis de varianza detectó que las concentraciones de mercurio en las localidades del norte fueron significativamente mayores ($p < 0.01$) que las registradas en el centro y sur. El análisis de varianza no detectó diferencias significativas ($p > 0.05$) entre los tres años de estudio.

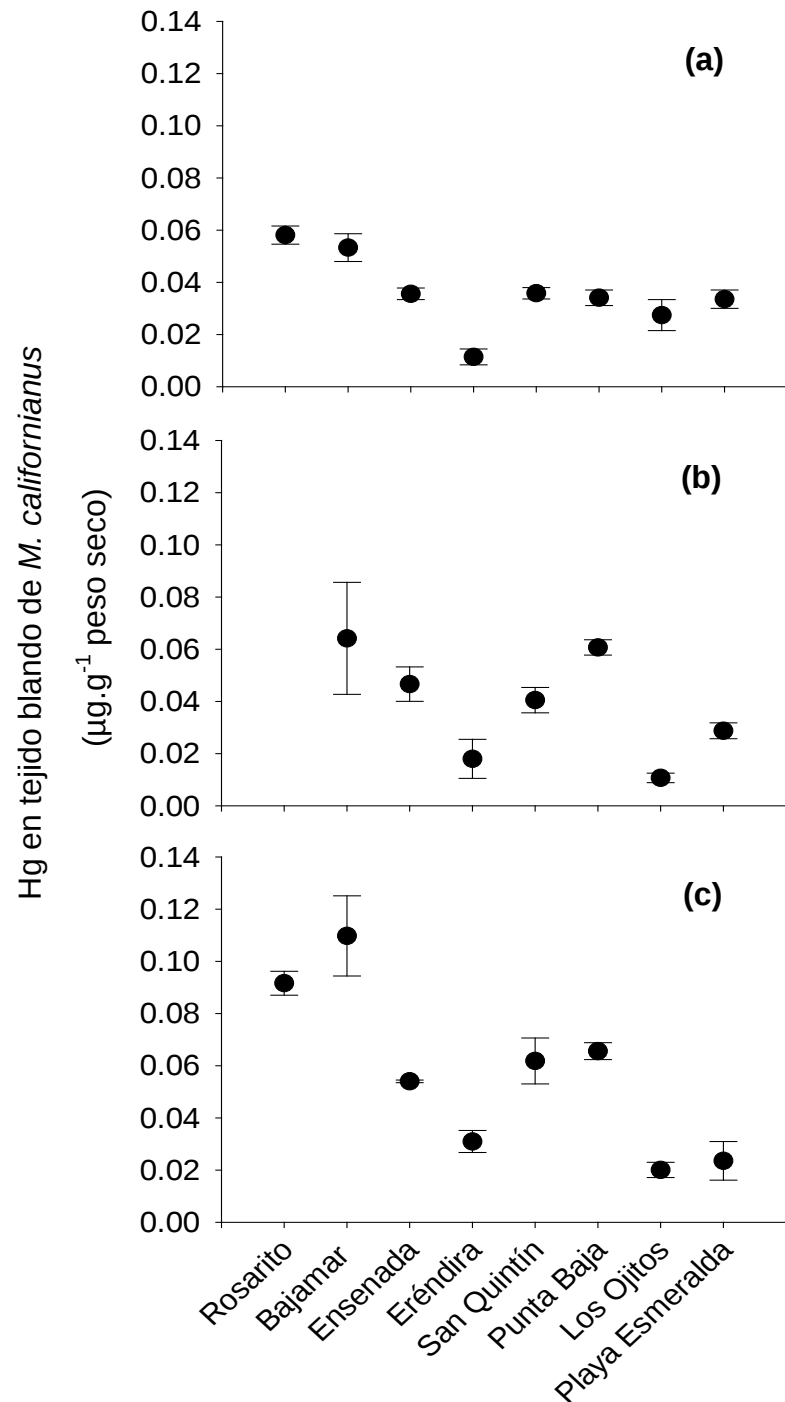


Figura 7. Variación espacial de Hg en *M. californianus* durante 2007 (a), 2008 (b) y 2010 (c). Las barras verticales representan ± 1 error estándar y cada punto es la media de 3 réplicas de 15 organismos cada una.

5.1.1.5 Zinc

La concentración de zinc en *M. californianus* no presenta una tendencia clara en su distribución en 2007 (Figura 8 a). La máxima concentración se registró en Bajamar ($124.55 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y la mínima en Eréndira ($57.54 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.). El análisis de varianza detectó algunas diferencias significativas ($p < 0.01$) entre los sitios de estudio.

La distribución geográfica de zinc es muy irregular y presenta una mayor variabilidad en 2008 (Figura 8 b). El valor máximo se registró en Punta Baja ($156.12 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y el mínimo en Los Ojitos ($70.67 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.). El análisis de varianza detectó algunas diferencias estadísticas ($p < 0.01$), sin que se observe alguna tendencia clara en la distribución. Las mayores concentraciones registradas se ubican en la localidad de Ensenada, San Quintín y Punta Baja.

En 2010, las concentraciones de zinc muestran un gradiente relativamente claro de sur a norte (Figura 8 c). La máxima concentración se registró en Playa Esmeralda ($126.78 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y la mínima en Bajamar ($71.74 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.). Las concentraciones significativamente altas ($p < 0.01$) se presentaron en la localidades de Eréndira, San Quintín, Punta Baja y Playa Esmeralda. El análisis de varianza detectó algunas diferencias significativas ($p < 0.01$) entre los sitios.

El análisis de varianza no detectó diferencias significativas ($p < 0.01$) entre los tres años de estudio.

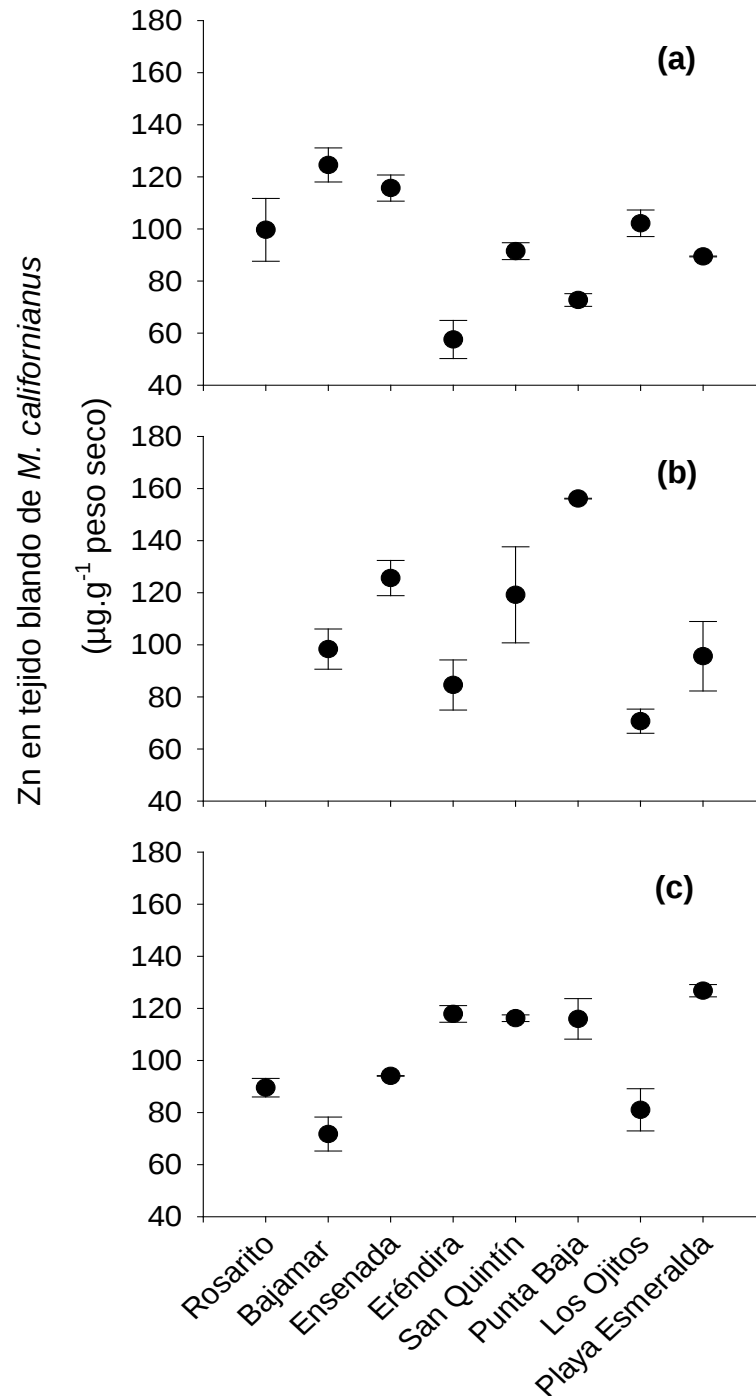


Figura 8. Variación espacial de Zn en *M. californianus* durante 2007 (a), 2008 (b) y 2010 (c). Las barras verticales representan ± 1 error estándar y cada punto es la media de 3 réplicas de 15 organismos cada una.

5.1.2 Índice de condición

La distribución espacial del índice de condición en 2007 presenta su valor máximo en la localidad de Eréndira ($0.0266 \mu\text{g.cm}^{-3}$) y el mínimo en San Quintín ($0.0142 \mu\text{g.cm}^{-3}$), este último con la más alta variabilidad (Fig. 9 a). Sin embargo, el análisis de varianza no registró diferencias significativas ($p>0.05$) entre las localidades de estudio.

Las distribuciones espaciales del IC en 2008 y 2010 presentaron una distribución similar, aunque en 2008, se registró una mayor variabilidad para las localidades que están más al sur, como es el caso de Los Ojitos que registró la más alta variabilidad, así como también presentó el valor más alto ($0.0382 \mu\text{g.cm}^{-3}$), mientras que el valor mínimo se dio en Punta Baja ($0.0216 \mu\text{g.cm}^{-3}$). Con excepción de San Quintín, en todas las demás localidades el IC presentó muy baja variabilidad en 2010. En este año, la máxima concentración se encontró en Rosarito ($0.0303 \mu\text{g.cm}^{-3}$) y la mínima en Playa Esmeralda ($0.0234 \mu\text{g.cm}^{-3}$). Por último, el análisis de varianza no registró diferencias significativas ($p>0.01$) entre las localidades en ambos años. Sin embargo, se detectó que el IC en 2007 fue significativamente menor ($p<0.01$) a los encontrados en 2008 y 2010.

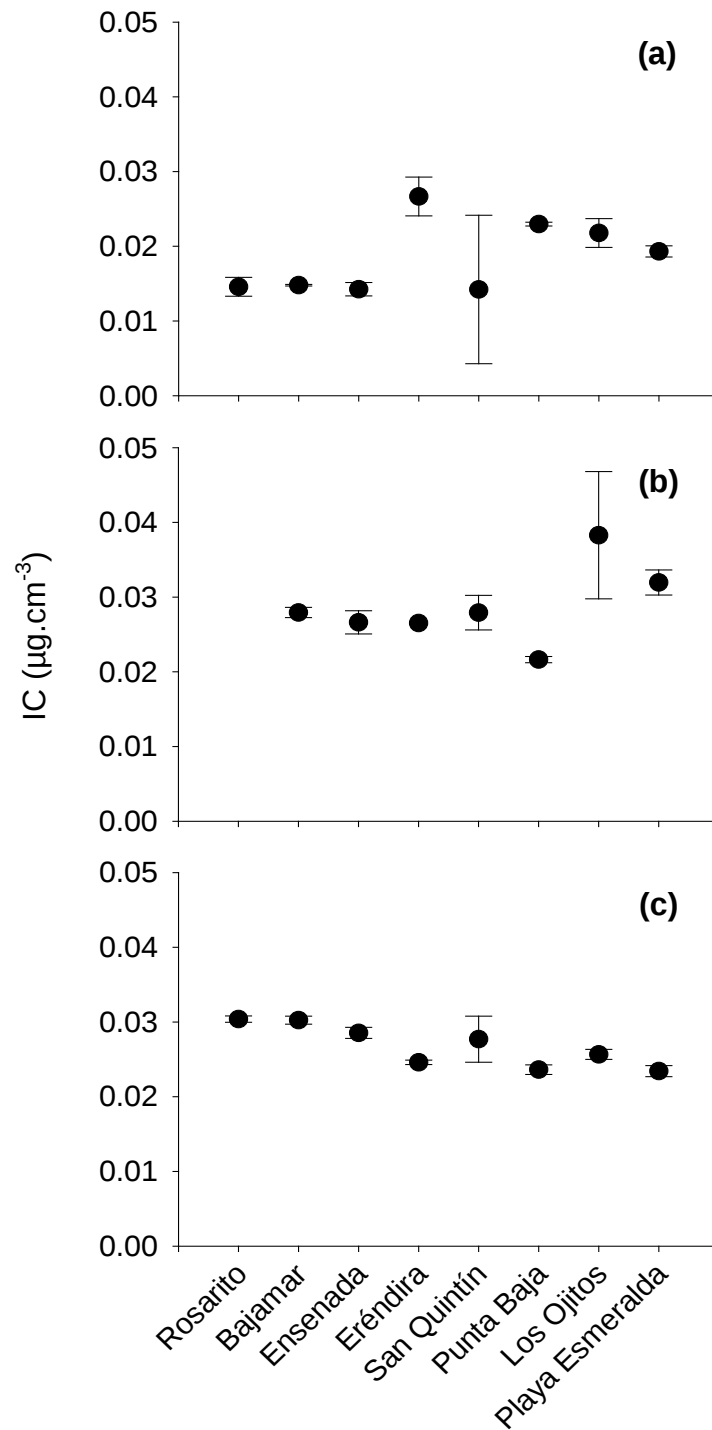


Figura 9. Variación espacial del índice de condición en *M. californianus* durante 2007 (a), 2008 (b) y 2010 (c). Las barras verticales representan ± 1 error estándar y cada punto es la media de 3 réplicas de 15 organismos cada una.

5.1.3 Evaluación de *Mytilus californianus* como biomonitor

Los coeficientes de correlación entre las concentraciones de cada metal (Ag, Cd, Cu, Hg y Zn) en *M. californianus* y las concentraciones normalizadas por el índice de condición fueron significativos ($p < 0.05$) en todos los casos para los tres años de muestreo. Esto indica que la variabilidad eliminada por la normalización no afecta la distribución espacial de cada uno de los metales y que la variabilidad es debida, en su mayoría, a la concentración del metal en el ambiente. Sin embargo, en el caso del cobre y zinc, a pesar de que los coeficientes de correlación ($r = 0.5084$ y $r = 0.5441$) fueron significativos ($p < 0.05$), éstos fueron menores a comparación a los de plata ($r = 0.9403$), cadmio ($r = 0.9340$) y mercurio ($r = 0.9354$).

Estos resultados sugieren que la concentración de los metales pesados en el mejillón *M. californianus* es un buen reflejo de la concentración del mismo metal en el ambiente. Sin embargo, los relativamente bajos coeficientes de correlación entre la concentración cruda y la normalizada, sugieren que los mejillones podrían no ser tan efectivos como biomonitores del cobre y zinc, cuyas concentraciones en sus tejidos pueden estar siendo afectados por factores ajenos (temperatura, salinidad y condición del organismo) a la concentración de estos metales en el ecosistema acuático.

5.1.4 Matriz de correlación entre metales

La matriz de correlación Producto-Momento de Pearson entre la concentración de metales en tejido blando de *M. californianus* correspondiente a los tres años de muestreo, mostró cuatro correlaciones significativas ($p < 0.05$): entre Ag y Hg en 2007 ($r = 0.71$) y 2008 ($r = 0.84$), entre Hg y Zn en 2008 ($r = 0.81$) y entre Cu y Zn en 2010 ($r = 0.80$) (Tabla V).

Tabla V. Matriz de correlación Producto-Momento de Pearson entre la concentración de metales en el tejido blando de *M. californianus* para 2007 ($n = 8$), 2008 ($n = 7$) y 2010 ($n = 8$). Las correlaciones marcadas (*) son significativas a $p < 0.05$.

	Ag	Cd	Cu	Hg	Zn
2007					
Ag	1				
Cd	- 0.43	1			
Cu	0.53	- 0.17	1		
Hg	*0.71	- 0.45	- 0.05	1	
Zn	0.39	- 0.70	0.01	0.66	1
2008					
Ag	1				
Cd	- 0.31	1			
Cu	0.13	0.64	1		
Hg	*0.84	- 0.05	0.28	1	
Zn	0.66	- 0.01	0.41	*0.81	1
2010					
Ag	1				
Cd	- 0.50	1			
Cu	- 0.21	0.22	1		
Hg	0.45	- 0.16	- 0.37	1	
Zn	- 0.48	0.22	* 0.80	- 0.55	1

5.1.5 Similitud entre estaciones de muestreo

En los análisis de agrupamiento entre localidades que a continuación se describen, se usó el logaritmo base 10 de las concentraciones de metales pesados en el tejido blando de *M. californianus*.

Los dendogramas de los análisis de agrupamiento muestran 3 grupos en 2007 (Figura 10a). En el primer grupo se asocian Rosarito, Bajamar y Ensenada, el segundo grupo está conformado sólo por Eréndira, y en el tercero se agrupan San Quintín, Punta Baja, Los Ojitos y Playa Esmeralda. En general, las localidades se agruparon de acuerdo a su posición relativa en la zona de estudio; en un grupo se encuentran las localidades del norte, en otro las del centro y por último las del sur del área de estudio.

También, se formaron 3 grupos en 2008 y 2010 (Figura 10 b y c). En 2008, el primer grupo está conformado por Bajamar, San Quintín, Playa Esmeralda y Punta Baja, el segundo por Eréndira y Los Ojitos, y el tercero por Ensenada. En 2010, el primero grupo se integró por Rosarito y Ensenada, el segundo por Bajamar, San Quintín y Punta Baja, y en el tercero por Eréndira, Los Ojitos y Playa Esmeralda. Con excepción de 2008, en los dos muestreos restantes las estaciones se asociaron de acuerdo a su posición relativa al área de estudio.

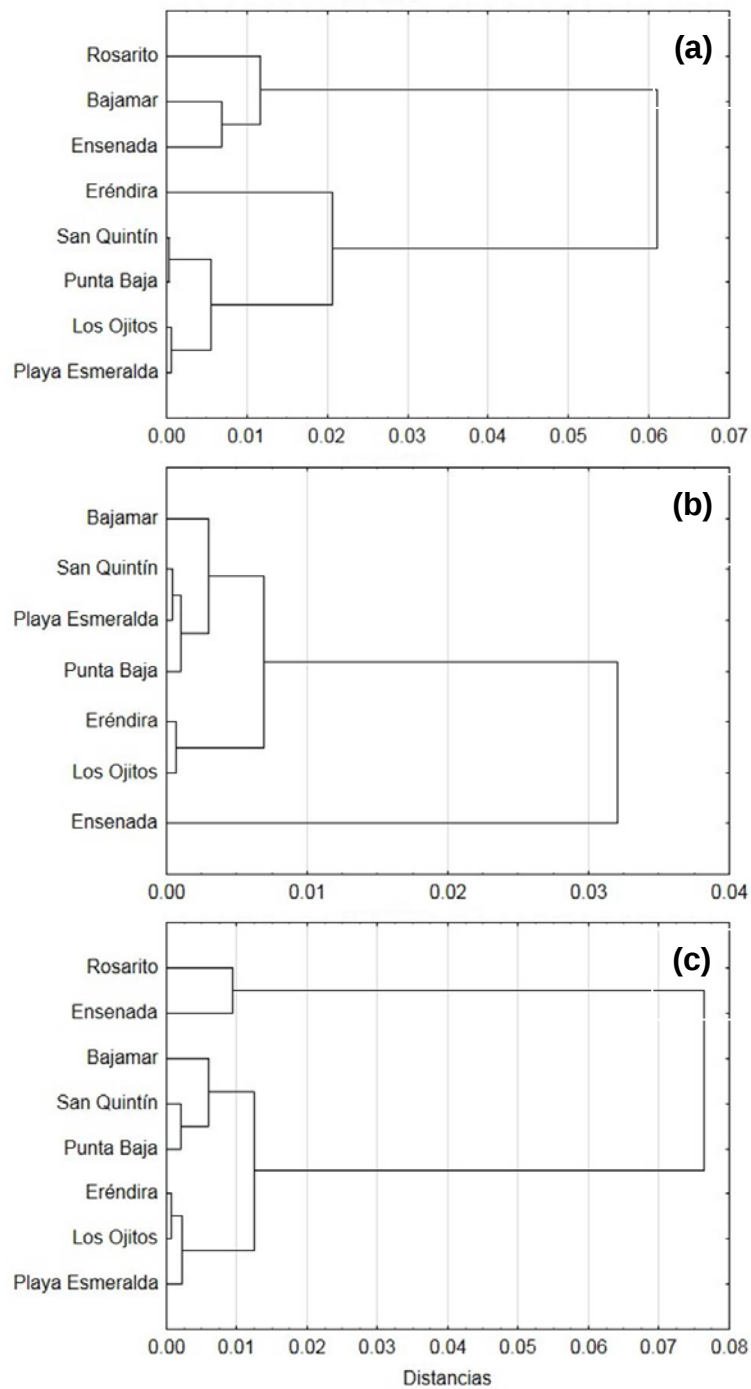


Figura 10. Dendrograma del análisis de agrupamiento entre estaciones de muestreo para 2007 (a), 2008 (b) y 2010 (c). En el análisis se utilizó la transformación $\log_{10}$ de la concentración de metales en tejido blando de *M. californianus*.

5.1.6 Similitud entre distribuciones espaciales de metales pesados

En los análisis de agrupamiento entre metales, que a continuación se describen, se usó el logaritmo base 10 de las concentraciones de metales pesados en el tejido blando de *M. californianus*.

En el análisis de agrupamiento para el 2007 (Figura 11 a), se observa que las distribuciones espaciales que más se parecen entre sí son las de Ag y Hg, y el Zn podría tener un menor grado de similitud con éstas dos últimas. Sin embargo, el Cd y Cu parecen tener una distribución muy particular, aunque muy poco parecidos a los anteriores.

Por otro lado, el análisis de agrupamiento separó a los metales en 3 grupos en 2008 y 2010 (Figura 11 a y b). En 2008, el primer grupo incluyó a Ag y Hg, el siguiente fue Cu y Zn, y el tercero Cd. Por último, en 2010 el primero fue nuevamente Ag y Hg, el segundo Cd y el tercero Cu y Zn.

En general, se observa como característica común, la similitud tan marcada de Ag y Hg en los tres años, al igual que entre Cu y Zn, excepto en 2007. En cambio, el Cd presentó una distribución particular y muy poco parecido con de los demás metales durante los tres años.

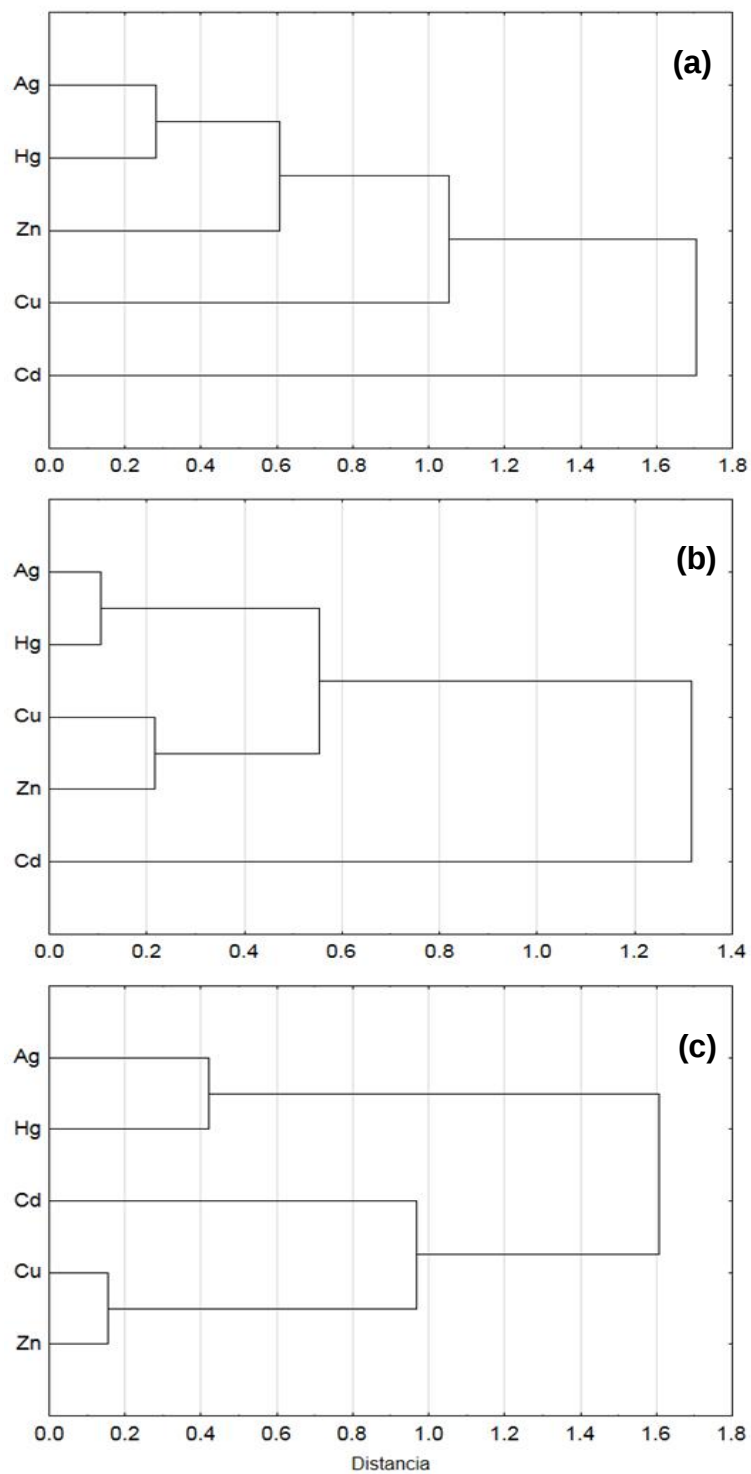


Figura 11. Dendrograma del análisis de agrupamiento entre metales para 2007 (a), 2008 (b) y 2010 (c). En el análisis se utilizó la transformación $\log_{10}$ de la concentración de metales en tejido blando de *M. californianus*.

5.2 Límite Máximo Permisible

5.2.1 Cadmio

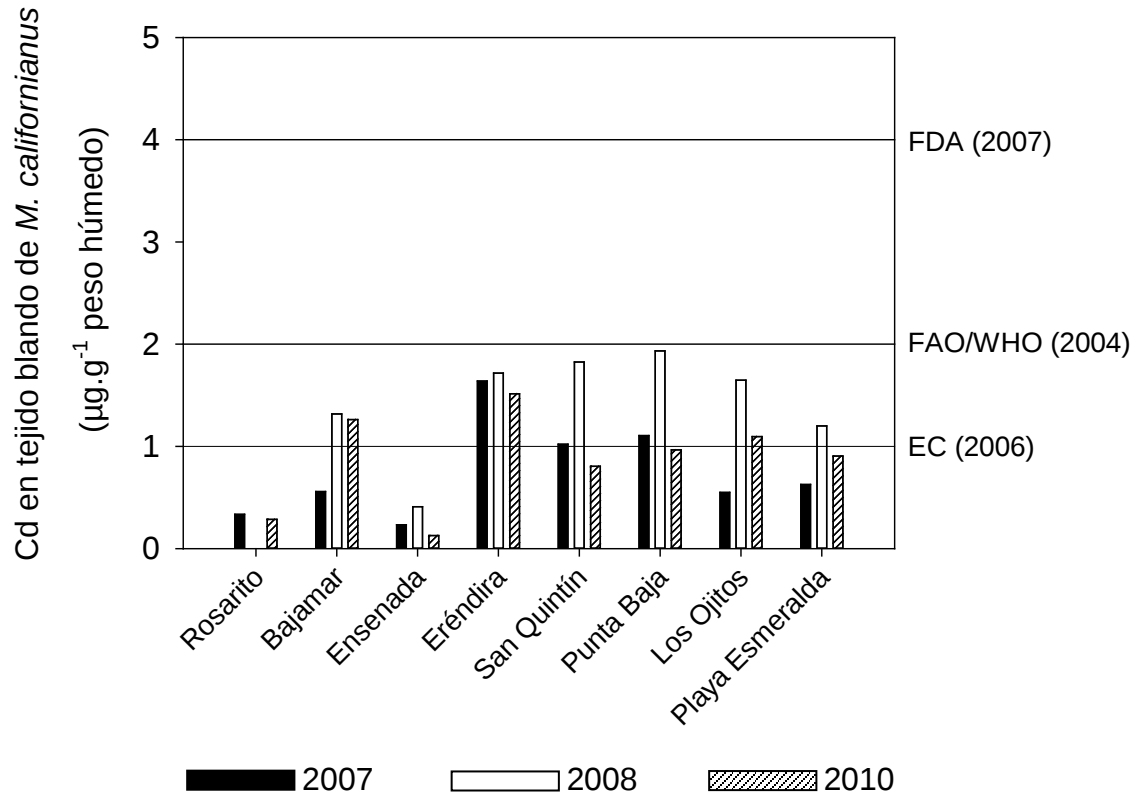


Figura 12. Comparación de las concentraciones de Cd obtenidas en este estudio con los límites máximos permisibles establecidos por diferentes autoridades sanitarias internacionales.

Las concentraciones de Cd registradas en el mejillón en todas las estaciones de colecta fueron inferiores al LMP establecido por la FDA (2007) y FAO/WHO (2004) (Figura 12). Sin embargo, las localidades de Bajamar, Eréndira, San Quintín, Punta Baja, Los Ojitos y Playa Esmeralda sobrepasaron el LMP que marca la Unión Europea (EC 2006) en por lo menos en un año de

muestreo. En particular, la localidad de Eréndira fue la única que rebasó el LMP de la Unión Europea durante los tres años de muestreo (1.639, 1.717 y 1.514 $\mu\text{g.g}^{-1}$ p.h. para 2008, 2009 y 2010, respectivamente).

El valor más alto para cadmio en *M. californianus* se registró en Punta Baja con una concentración de 1.934 $\mu\text{g.g}^{-1}$ p.h. en 2008 y el más bajo se presentó en la localidad de Ensenada con una concentración de 0.127 $\mu\text{g.g}^{-1}$ p.h. en 2010. El valor promedio anual para este metal en 2007, 2008 y 2010 fue 0.758, 1.435 y 0.869 $\mu\text{g.g}^{-1}$ p.h., respectivamente.

5.2.2 Cobre

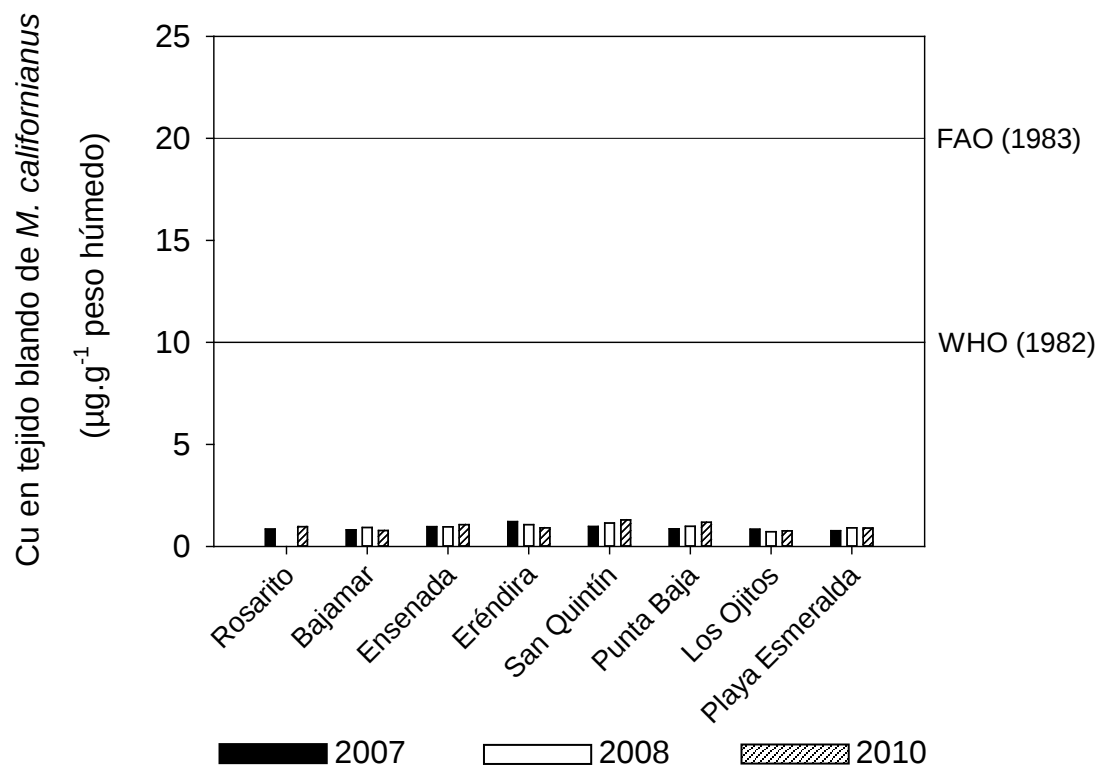


Figura 13. Comparación de las concentraciones de Cu obtenidas en este estudio con los límites máximos permisibles establecidos por diferentes autoridades sanitarias internacionales.

Las concentraciones de Cu registradas en este estudio durante los tres años de muestreo, fueron considerablemente menores en todas las localidades de colecta a lo establecido por la FAO (1983) y WHO (1982) (Figura 13).

La máxima concentración se registró en San Quintín ($1.303 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ p.h.) en 2010 y la mínima en Los Ojitos ($0.724 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ p.h.) en 2008. En general, el valor promedio anual para este metal en 2007, 2008 y 2010 fue 0.914 , 0.960 y $0.985 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ p.h., respectivamente.

5.2.3 Mercurio

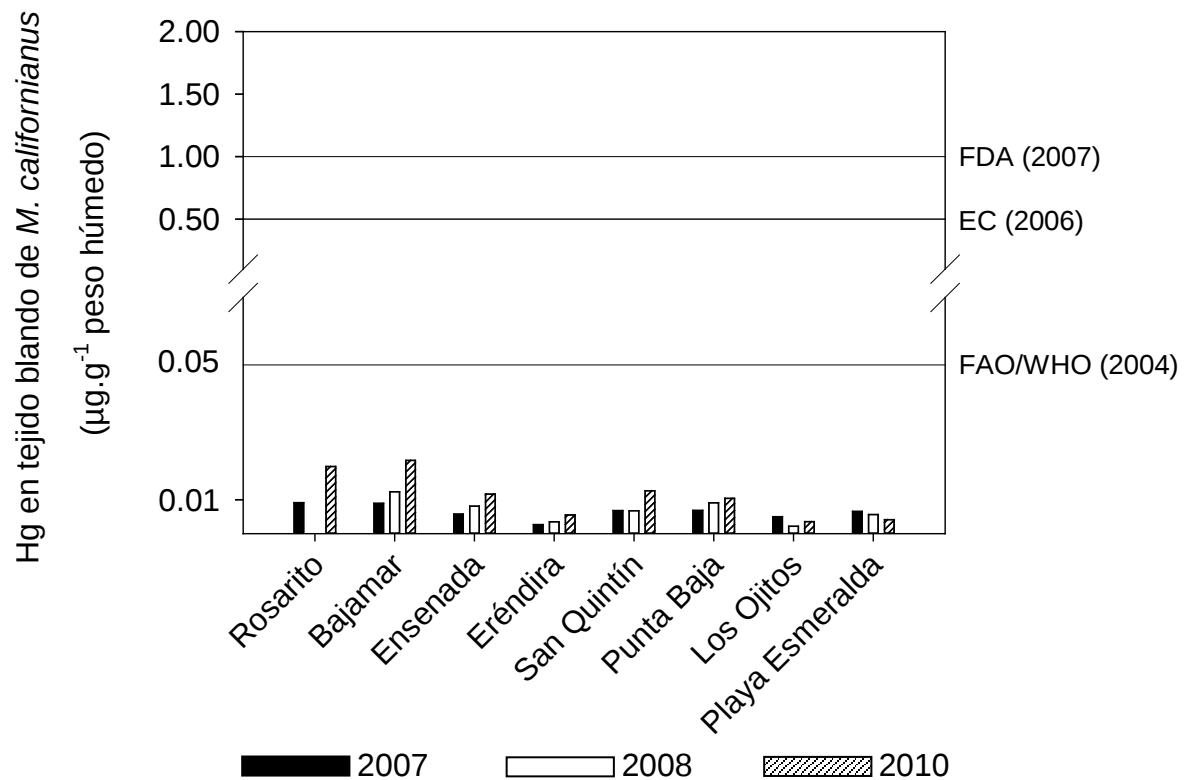


Figura 14. Comparación de las concentraciones de Hg obtenidas en este estudio con los límites máximos permisibles establecidos por diferentes autoridades sanitarias internacionales.

Los valores de Hg obtenidos en este trabajo fueron inferiores al LMP que establece la FAO/WHO (2004), EC (2006) y FDA (2007) en todas las localidades durante los tres años de muestreo (Figura 14). La máxima concentración se registró en la localidad de Bajamar ($2.17 \times 10^{-2} \mu\text{g.g}^{-1} \text{ p.h.}$) en 2010 y la mínima en Los Ojitos en 2008 ($2.15 \times 10^{-3} \mu\text{g.g}^{-1} \text{ p.h.}$). En general, el valor promedio anual para este metal en 2007, 2008 y 2010 fue 6.47×10^{-3} , 6.82×10^{-3} y $1.12 \times 10^{-2} \mu\text{g.g}^{-1} \text{ p.h.}$, respectivamente.

5.2.4 Zinc

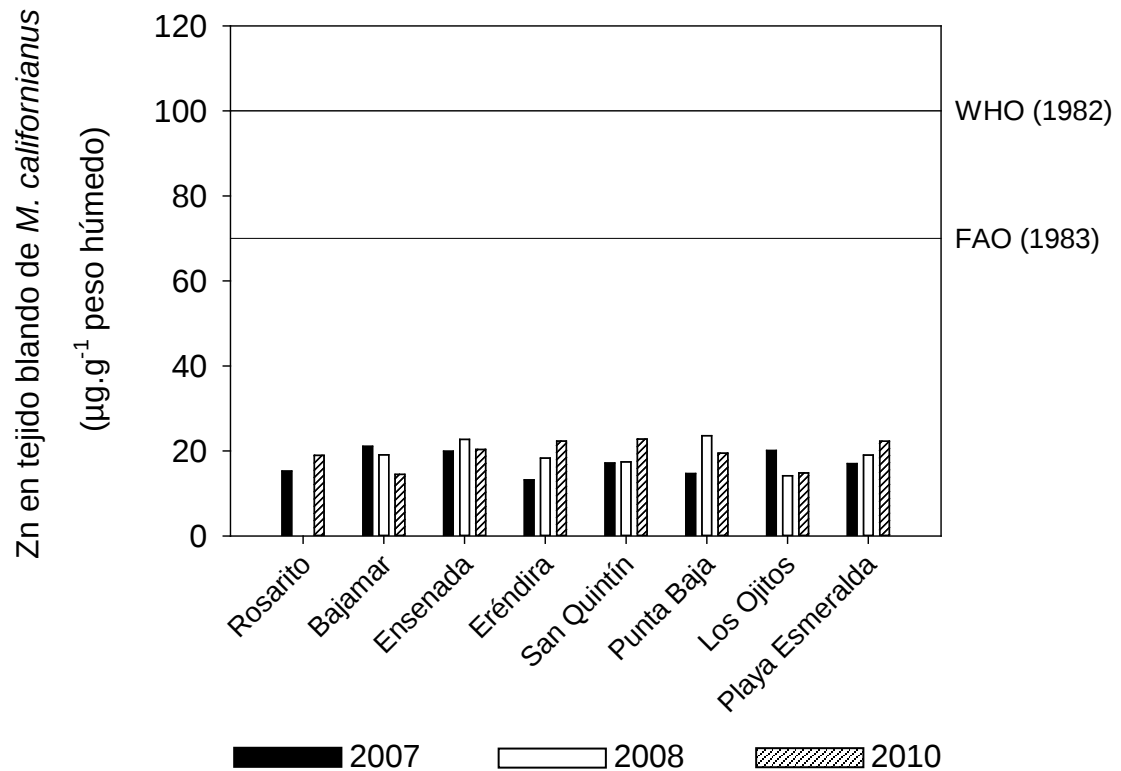


Figura 15. Comparación de las concentraciones de Zn obtenidas en este estudio con los límites máximos permisibles establecidos por diferentes autoridades sanitarias internacionales.

Las concentraciones de Zn registradas en este estudio durante los tres años de muestreo, fueron inferiores en todas las localidades de colecta a lo establecido por la FAO (1983) y WHO (1982) (Figura 15). La máxima concentración se registró en Punta Baja ($23.603 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.h.) en 2008 y la mínima en Eréndira ($13.189 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.h.) en 2007. En general, el valor promedio anual para este metal en 2007, 2008 y 2010 fue 17.299 , 19.189 y $19.425 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.h., respectivamente.

6. DISCUSIÓN

Plata en *Mytilus californianus*

La distribución y comportamiento de varios metales pesados en el ambiente acuático han sido muy bien caracterizados; sin embargo, poco se sabe acerca de las concentraciones de Ag en el ecosistema costero (Chiffolleau *et al.* 2005). En el presente estudio se encontró que las distribuciones espaciales de Ag en *M. californianus* tanto en 2007 como en 2008 y 2010 muestran las concentraciones más altas en el norte ($0.076 - 0.479 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y las bajas ($0.025 - 0.078 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) en el sur del área de estudio.

Estudios realizados en la zona comprendida desde el extremo sur de la Cuenca del Sur de California, E.U.A., hasta Baja California, México en agua de mar (Sañudo-Wilhelmy y Flegal 1992), en sedimentos (Gutiérrez-Galindo *et al.* 1994, Villaescusa-Celaya *et al.* 1997, 2000, Muñoz-Barbosa *et al.* 2004) y en organismos (Martin *et al.* 1988, Stephenson y Leonard 1994, Revuelta-Cortes 1995, Muñoz-Barbosa *et al.* 2000, Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa 2001, Segovia-Zavala *et al.* 2004), coinciden que las concentraciones de Ag en el océano están asociadas con las actividades del hombre; especialmente, con las descargas de aguas residuales de zonas densamente pobladas. En particular, la planta de tratamiento de Point Loma en San Diego, California, es considerada como la fuente primaria de Ag en la zona costera de la región y la influencia de sus descargas de aguas residuales se extiende hasta 250 km al sur de la

frontera entre México y Estados Unidos (Sañudo-Wilhelmy y Flegal 1992). Asimismo, el hecho que los aportes naturales de Ag por fenómenos de surgencias (0.13 kg.día^{-1}) y la depositación atmosférica ($4 \times 10^{-3} \text{ kg.día}^{-1}$) en esta zona sean relativamente menores en comparación con los aportes antropogénicos, como es el caso de la planta de tratamiento de Point Loma (2.19 kg.día^{-1}), muestran evidencias que la Ag es un excelente trazador de descargas de aguas residuales (Sañudo-Wilhelmy y Flegal 1992). Con base a lo anterior, las distribuciones geográficas obtenidas de Ag en los muestreos de 2007, 2008 y 2010 realizados en este estudio, sugiere que la Ag en el tejido del mejillón *M. californianus* puede ser debida a los aportes antropogénicos a la zona costera.

Los intervalos de las concentraciones de Ag en los mejillones registrados en 2007 ($0.025 - 0.479 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1} \text{ p.s.}$), 2008 ($0.026 - 0.096 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1} \text{ p.s.}$) y 2010 ($0.043 - 0.110 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1} \text{ p.s.}$), son ligeramente menores a comparación con los intervalos de las concentraciones de Ag medidas por Muñoz-Barbosa *et al.* (2000) en su estudio realizado en 1997 con mejillones colectados en la zona comprendida desde la frontera México-E.U.A hasta San Quintín, aunque no se encontraron diferencias significativas entre ambos estudios. También, la distribución espacial de sus resultados obtenidos en 1997, es similar a la obtenida en este estudio con un gradiente de norte a sur de las concentraciones de Ag. Esta distribución espacial de Ag fue atribuida a aportes antropogénicos provenientes de zonas densamente pobladas ubicadas al norte del área de

estudio. Otro estudio similar fue de Martin *et al.* (1988), el cual investigó la variación espacial de Ag en mejillones residentes de la zona comprendida de San Diego, California hasta Punta Abreojos, Baja California Sur. En este trabajo se registraron concentraciones de Ag de $59 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s. en el norte y $0.08 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s. en el sur y se atribuyeron las altas concentraciones en el norte a las descargas municipales. Asimismo, Segovia-Zavala *et al.* (2004), investigaron las variaciones espaciales y temporales de Ag en *M. californianus* trasplantados en el noreste de las costas de Baja California, y obtuvieron concentraciones menores ($0.333 \pm 0.031 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) a lo reportado por Martin *et al.* (1988) y Muñoz-Barbosa *et al.* (2000) en la zona cercana a la frontera California, EUA-Baja California, México, esto lo atribuyen a la lejanía de la zona de trasplantes (entre 15 y 30 km) con respecto a las descargas de aguas residuales de Tijuana y Point Loma, los cuales son considerados como los responsables de los niveles significativos de metales en esta zona costera.

Las concentraciones de Ag en *M. californianus* no presentaron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre años de muestreo. Sin embargo, las localidades más al norte (Rosarito, Bajamar y Ensenada) presentaron una disminución del 2008 al 2010. Esta tendencia es similar a lo reportado por Stephenson y Leonard (1994) quienes analizaron Ag en mejillones de 20 sitios a lo largo de la costa de California entre los años de 1977 a 1990, en el cual encontraron que el 55% de los sitios mostraron una disminución de plata la cual atribuyen a la reducción, de hasta un 64%, de las emisiones de las principales plantas de

tratamiento de aguas residuales en el sur de California en el periodo de 1971 a 1995 (Raco-Rands 1996). Asimismo, las emisiones de sólidos suspendidos disminuyeron en un 92% entre 1971 al 2009 (SCCWRP 2011).

Actualmente, las plantas de tratamiento del sur de California (Figura 1) han disminuido el volumen total de las descargas en la región de $1,497 \times 10^9$ L en 2005 a $1,184 \times 10^9$ L en 2009. Estos volúmenes son los más bajos registrados desde que se iniciaron los monitoreos regionales en 1971. Igualmente, las emisiones de metales pesados al ecosistema acuático se ha reducido, como es el caso de la Ag de 904 kg en 2005 a 234 kg en 2009, este último valor anual es el más bajo registrado en un periodo de 39 años (SCCWRP 2011) (Tabla I).

El programa de monitoreo denominado “National Mussel Watch” (NMW), que inicio en 1986 con el propósito de monitorear los contaminantes de las costas de los Estado Unidos, ha registrado que la concentración de Ag ha disminuido significativamente en algunas localidades del sur de California (Imperial Beach, Point Loma, La Jolla, Newport Beach, Royal Palms, Redondo Beach y Point San Barbara). La disminución más significativa se registró en Point Loma, donde la concentración de Ag se redujo de $34 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s. en 1991 a $2 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s. en 2005 (Melwani *et al.* 2013b). Existe también otro programa de monitoreo nombrado “State Mussel Watch” (SMW), el cual realiza estudios anuales únicamente en las costas de California. Este programa ha encontrado que de 1977 al 2010, el 50% de los sitios muestreados presentan una disminución significativa de plata (Figura 16). Entre los sitios más contaminados

que presentaron los mayores descensos en las concentraciones de Ag fueron: Fort Baker (San Francisco Bay), Pacific Grove, Royal Palms y Oceanside. Por ejemplo, en la localidad de Pacific Grove las concentraciones de plata registradas eran de $2 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s. en 1977 y se redujo a $0.1 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s. en 2004. Además, la mayoría de las estaciones de SMW tienen concentraciones relativamente bajas de plata ($0.02 - 0.6 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) (Melwani *et al.* 2013a). Esto muestra que las concentraciones de plata encontradas en las costas de California han ido disminuyendo; sin embargo, aún son superiores a lo reportado en nuestro estudio.

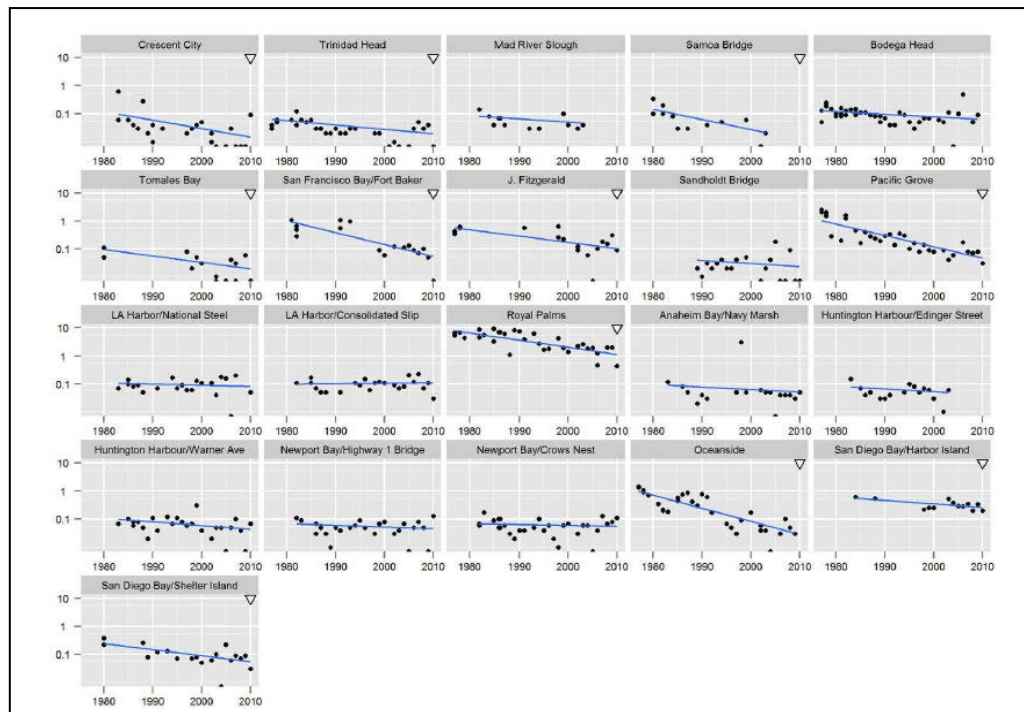


Figura 16. Plata en *M. californianus* de 21 localidades monitoreados por SMW de 1977 al 2010, las concentraciones son en partes por millón (ppm), peso seco. El símbolo (▼ = disminución significativamente lineal) a la derecha superior de

cada subgráfica indica la tendencia estadísticamente significativa ($p < 0.05$) (Melwani *et al.* 2013a).

La Ag ha sido utilizada en una variedad de industrias en California durante los últimos 30 años, entre las cuales destaca la fotografía (Melwani *et al.* 2013a). Sin embargo, en 2008 el porcentaje de Ag utilizado en el sector fotográfico se redujo a menos del 12% (Silver Institute 2008), debido en parte al mayor uso de soluciones digitales para el almacenamiento de imágenes (Krahforst, 2010). Este hecho puede ser responsable de la disminución de la plata, no únicamente en los Estados Unidos sino también en otros países. Posiblemente esto pudo ser el motivo que nuestros resultados de 2008 al 2010 hayan presentado una disminución considerable con respecto al 2007, principalmente al norte del área de estudio (Figura 4).

Las localidades del centro y sur del área de estudio (Eréndira, San Quintín, Punta Baja, Los Ojitos y Playa Esmeralda) registraron concentraciones bajas de Ag a comparación con las localidades del norte (Rosarito, Bajamar y Ensenada) durante los tres años de muestreos. El intervalo de concentraciones de las localidades del centro y sur fue de 0.078 a 0.025 $\mu\text{g.g}^{-1}$ p.s. En un estudio de variabilidad temporal de Ag en *M. californianus* en una zona sin influencia antropogénica de la Bahía de Todos Santos, Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa (2001) encontraron concentraciones mayores (valor máximo 0.27 $\mu\text{g.g}^{-1}$ p.s. y mínimo de 0.05 $\mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) a lo registrado en las localidades centro-sur

de nuestro estudio. Esto sugiere que las localidades del centro-sur de área de estudio no están impactadas antropogénicamente o el impacto no es evidente.

Por otro lado, el coeficiente de correlación entre la concentración de Ag cruda y la normalizada por el índice de condición, correspondientes a los 3 años de muestreo, fue significativo ($r=0.9403$, $p<0.05$). Esto indica que la normalización eliminó una cantidad mínima de variabilidad de la concentración cruda, por consiguiente, la concentración de Ag en el tejido del organismo se debe más a la concentración del mismo metal en el ambiente que a factores externos o fisiológicos.

Debido que la Ag se considera de baja toxicidad para los seres humanos, las autoridades sanitarias internacionales (FDA, WHO y FAO) aún no han establecido un límite máximo permisible de este metal en productos marinos para consumo humano. Por esta razón, en el presente trabajo no fue posible considerar a dicho elemento dentro de la evaluación de los metales que pueden representar un riesgo a la salud humana.

Cadmio en *Mytilus californianus*

Las concentraciones de cadmio presentaron un comportamiento espacial bien definido. Las concentraciones más altas ($2.93 - 13.36 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) de este metal se registraron en las localidades centro-sur (Eréndira a Playa Esmeralda) del área de estudio y las más bajas ($0.57 - 6.73 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) en el norte (Rosarito a Ensenada). Estudios de la distribución espacial de la concentración de cadmio

en tejido blando de mejillones residentes del litoral de Baja California, han encontrado un gradiente con valores altos en el sur y menores en el norte, el cual ha sido atribuido a la intensidad de los eventos de surgencias costeras en la zona (Muñoz-Barbosa *et al.* 2000, Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa 2001, Lares *et al.* 2002, Segovia-Zavala *et al.* 2003). Por ejemplo, Muñoz-Barbosa *et al.* (2000) sugirieron que el gradiente sur-norte en la concentración de cadmio en *M. californianus* residentes de la costa de Baja California se debe a procesos naturales como las surgencias, las cuales son más intensas en el sur que en el norte del área de estudio y no están relacionados con efectos antropogénicos.

Asimismo, se ha encontrado que las altas concentraciones de cadmio disuelto en el agua de la zona costera de Baja California, están asociadas a fenómenos físicos como las surgencias, y el factor principal que provoca dicho fenómeno es la presencia de vientos fuertes (8 m.s^{-1}) con dirección predominante hacia el ecuador (Revuelta-Cortez 1995, Segovia-Zavala *et al.* 1998). También, se ha reportado que las descargas de aguas residuales contribuyen solo con el 1% de cadmio presente en el agua, mientras que los fenómenos físicos como la surgencia y advección costera, lo hacen con el 99% (Sañudo-Wilhelmy y Flegal 1991, 1996). Los eventos de surgencias en las costas de Baja California ocurren durante todo el año; sin embargo, son más intensos en el periodo de primavera y verano (Alvarez-Borrego y Alvarez-Borrego 1982, Segovia-Zavala *et al.* 2004) y, debido al debilitamiento de los

vientos del noroeste, dichos fenómenos son menos intensos durante los meses de otoño e invierno (Lynn y Simpson 1987, Salamanca-Quevedo, 2013).

Las concentraciones más altas de Cd obtenidas en el presente estudio se registraron en junio de 2008 (8.21 - 13.36 $\mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y 2010 (6.14 - 7.83 $\mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.), este comportamiento es probablemente debido a los periodos de intensificación de las surgencias (primavera-verano) frente a las costas de Baja California. En un trabajo realizado de enero a octubre de 2002 sobre la variabilidad de largo y corto periodo de la concentración de cadmio en *M. californianus* en la Bahía San Quintín, Lares *et al.* (2002) encontraron los niveles más altos de cadmio en verano ($17.2 \pm 2.3 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y lo asocian con condiciones de surgencia intensa.

Además, las concentraciones de cadmio en *M. californianus* en 2008 fueron significativamente mayores ($p < 0.01$) a las de 2007 y 2010. Sin embargo, en 2010 se registró un mayor número de localidades con concentraciones altas en la zona centro-sur a comparación del 2007. Por su parte, los valores del índice de Bakun correspondientes a los periodos de colecta, muestran que la intensidad de las surgencias fue mayor en 2008 y 2010 (Tabla VI). Esto apoya la idea que el cadmio medido en el tejido de mejillón en este trabajo, pueden ser un reflejo de la intensidad de las surgencias en el área de estudio.

Tabla VI. Valor promedio de índice Bakun de los periodos de muestreo correspondiente a los tres años. Información tomada de Columbia Basin Research de la Universidad de Washington (<http://www.cbr.washington.edu/>).

	Índice Bakun (m³/s/100 metros de costa)		
	Norte (33°N)	Centro (30°N)	Sur (27°N)
2007	32.33	51.61	35.83
2008	150.4	159.2	111.6
2010	178.36	115.90	134.27

Además, para verificar si existía una relación entre el Índice de Bakun y la concentración de Cd normalizada por el índice de condición, se realizó un análisis de correlación entre ambas variables y se obtuvo un coeficiente de correlación significativo ($r = 0.8828$, $p < 0.05$) para los tres años de muestreo (Figura 17). Esto sugiere que las concentraciones de Cd en tejido de mejillones pudieran estar relacionadas con los aportes de cadmio debidos a las surgencias. Estos resultados indican también que la variabilidad temporal de la concentración de cadmio en el tejido de los mejillones colectados en las costas de Baja California está asociada con el proceso de surgencia, por lo tanto, se sugiere que en esta zona y bajo las condiciones especificadas los mejillones podrían ser buenos indicadores de los fenómenos de surgencia.

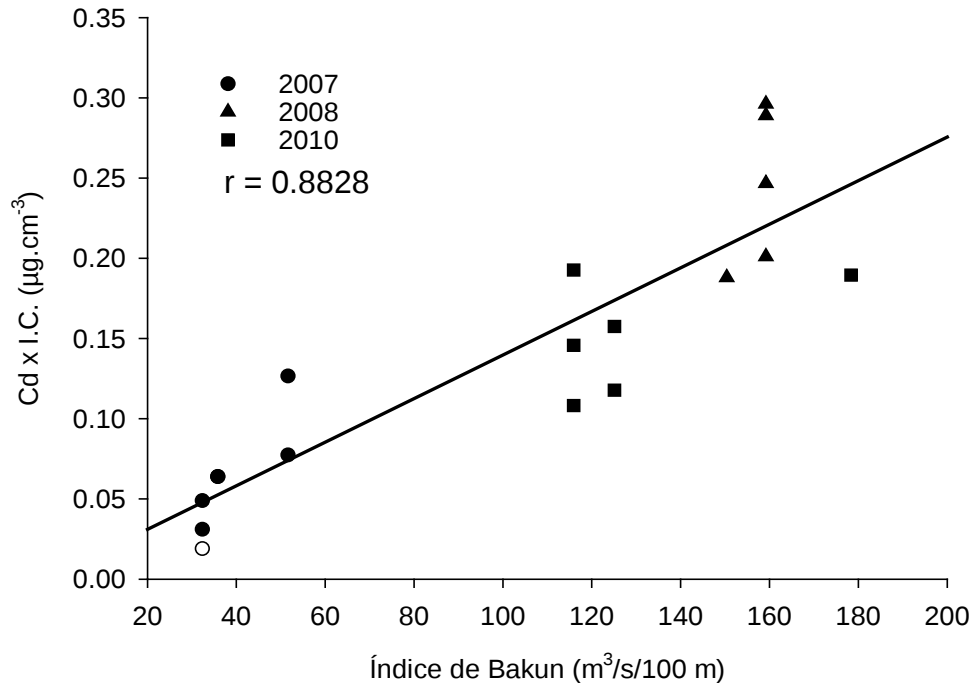


Figura 17. Relación entre el índice de Bakun y la concentración de cadmio normalizada por el índice de condición de los 3 años de colecta.

La importancia del Cd en los ciclos biogeoquímicos de las aguas de Baja California ha sido demostrada por varios investigadores en análisis hechos a muestras de agua de mar y plancton (Martin y Broenkow 1975, Martin *et al* 1976, Knauer y Martin 1981). Estos estudios encontraron una relación muy estrecha entre el Cd y la producción y destrucción de la materia orgánica, evidenciándose esta última con la correlación entre la concentración fosfatos y nitratos con las concentraciones de cadmio en el ambiente marino (Reynoso-Nuño y Jorajuria 1988). Debido a esto, las concentraciones máximas y mínimas de cadmio corresponden especialmente con los máximos y mínimos de nutrientes, respectivamente (Stephenson *et al.* 1979). También, se encontró que el microplancton de la costa sur de Baja California posee la capacidad de

bioacumular cadmio en cantidades mayores que las comunidades planctónicas de California, E.U.A. (Reynoso-Nuño y Jorajuria 1988). Por lo tanto, constituyen una fuente importante de este elemento para los organismos filtradores, como los mejillones de la región.

La localidad de Ensenada presentó las concentraciones de cadmio significativamente más bajas ($p < 0.01$) durante los tres muestreos (1.33, 2.31 y $0.57 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s., respectivamente). Estas concentraciones son similares a lo reportado por Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa (2001), quienes registraron concentraciones de cadmio de 0.60 y $2.13 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s. en la misma zona y atribuyen los bajos niveles a que el sitio de muestreo se encuentra en el interior de la bahía, la cual es una zona relativamente protegida, donde los efectos de las surgencias son nulos o se presentan con una menor intensidad que las del exterior de la bahía. Por su parte, las localidades como Eréndira ($7.09 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s. en 2007 y $7.83 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s. en 2010), San Quintín ($10.60 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s. en 2008) y Punta Baja ($13.36 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s. en 2008), que se encuentran en zonas de mar abierto, presentaron las concentraciones significativamente más altas ($p < 0.01$) de la región centro-sur en el presente trabajo. Muñoz-Barbosa *et al.* (2000), reportaron para la localidades de Punta Banda, Eréndira, Punta China, Piedra Blanca y San Quintín en 1982, concentraciones similares a nuestros datos, en el cual se lo atribuyen a fenómenos de surgencias característicos de la zona.

Las concentraciones de cadmio registradas en Los Ojitos y Playa Esmeralda, también podrían tener un origen natural. Daesslé *et al.* (2000),

reportó que las altas concentraciones de cadmio en sedimentos superficiales de la Bahía de Sebastián Vizcaíno coinciden con la pluma de agua fría superficial derivada de un área de surgencias costeras intensas.

Por otro lado, los resultados de cadmio reportado por la “National Mussel Watch” (2004-2005) en el sur de California, particularmente de localidades impactadas como: Point Loma ($2.3 \mu\text{g.g}^{-1}$), La Jolla ($1.6 \mu\text{g.g}^{-1}$), Oceanside ($2.6 \mu\text{g.g}^{-1}$), Newport Beach ($1.3 \mu\text{g.g}^{-1}$), Palos Verdes ($1.4 \mu\text{g.g}^{-1}$), Point Dume ($1.6 \mu\text{g.g}^{-1}$) y Point Conception ($6.8 \mu\text{g.g}^{-1}$) (Kimbrough *et al.* 2008), presentaron concentraciones de Cd significativamente menores ($p < 0.05$) a lo reportado para 2008 en el presente estudio. Además, durante los 3 años de muestreo, la localidad de Eréndira excede la máxima concentración ($7.09 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s. en 2007, $9.30 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s. en 2008 y $7.83 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s. en 2010) reportada para el sur de California (Point Conception). Otro monitoreo realizado en toda la costa de California de 2007 al 2009, reporta concentraciones promedio de Cd de $5.16 \mu\text{g.g}^{-1}$ en localidades previamente establecidas por “State Mussel Watch” y $7.52 \mu\text{g.g}^{-1}$ para localidades en áreas de especial importancia ecológica (SWRCB 2012). Las concentraciones promedio de 2007 ($4.35 \mu\text{g.g}^{-1}$) y 2010 ($4.65 \mu\text{g.g}^{-1}$) de este estudio son menores a los valores anteriores; sin embargo, la concentración promedio en 2008 ($8.11 \mu\text{g.g}^{-1}$) es mayor a lo reportado en California. También, utilizando los datos tanto de California como los reportados en este estudio, se puede concluir que la distribución regional presenta concentraciones de Cd altas en el norte de California y en el centro-sur de Baja

California, y concentraciones bajas en el sur de California y al norte de nuestra área de estudio. En síntesis, parece haber concentraciones altas en los extremos norte y al sur de la Cuenca Sur de California y concentraciones bajas en la zona central de la misma cuenca. Esta distribución geográfica es similar a lo observado en el trabajo realizado por Muñoz-Barbosa *et al.* (2000).

Al igual que en el caso de la Ag, la concentración cruda de Cd y la normalizada por el índice de condición presenta un coeficiente de correlación significativo ($r=0.9340$, $p<0.05$) en los 3 años de muestreo. Estudios realizados por Fischer (1983), Lobel *et al.* (1991), Lares y Orians (1997) y Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa (2001), han demostrado que la normalización de la concentración con el índice de condición reduce la variación en el metal y elimina mucha de la variación no debida a la concentración del metal en el medio. Esto sugiere que la concentración de Cd en el mejillón se debe más a la concentración de cadmio en el medio y no a factores externos (Segovia-Zavala *et al.* 2003).

Los límites máximos permisibles establecidos por la FDA (2007), la FAO/WHO (2004) y la WHO (1982) para Cd en moluscos, no fueron excedidos por las concentraciones encontradas en el presente estudio (Figura 12). Sin embargo, el LMP de $1.0 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.h. que establece la Unión Europea (2006) y la FAO (1983) (Tabla IV), fue superado en la mayoría de las localidades, particularmente en el 2008 ($1.021 \mu\text{g.g}^{-1}$ - $1.934 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.h.) (Anexo IV).

Dado que los mejillones son acumuladores eficientes de Cd (Markovic *et al.* 2012), el consumo de estos organismos representa un peligro potencial para la salud humana. El cuerpo humano no necesita cadmio en ninguna forma y en dosis pequeñas es muy dañino, ya que produce osteoporosis, enfisema pulmonar, cáncer de pulmón y de próstata (Mendoza-Díaz 2010), hipertensión (Mol 2011) e insuficiencia renal (ASTDR 2012).

En general, el consumo de moluscos constituye un aporte de metales potencialmente tóxicos a la dieta humana. Aunque es muy poco probable un envenenamiento agudo por su ingesta, si pueden constituir un riesgo de intoxicación crónica, especialmente para los habitantes de las zonas costeras (Sobrino-Figueroa *et al.* 2007). Un ejemplo de esto, fue el caso del síndrome de “*Itai-itai*” causado por el consumo de cereales y mariscos contaminados con Cd (Moore 1991). Además, la presencia de Cd en ambientes marinos puede representar alteraciones ecológicas, ya que este elemento disminuye la capacidad de sobrevivencia de las larvas y estadios juveniles de peces, crustáceos y moluscos (Villanueva y Botello 1992).

Cobre en *Mytilus californianus*

La distribución geográfica de cobre en 2007 fue diferente a lo registrado en 2008 y 2010. En 2007 se presentó menos variabilidad en las concentraciones a comparación con lo registrado en 2008 y 2010.

Las concentraciones de Cu registradas en los mejillones en 2007 presentaron un ligero gradiente de norte a sur, la máxima concentración se registró en Rosarito ($5.40 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y la mínima en Playa Esmeralda ($3.71 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) (Figura 6 a). Utilizando la misma especie de organismos, Muñoz-Barbosa (1997), reporta resultados similares. Este autor encontró un gradiente similar al nuestro, donde la máxima concentración se registró en Punta Bandera ($8.0 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) al norte y la mínima en Eréndira ($4.0 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) al sur del área de estudio. Se sugiere que la presencia del gradiente en el presente trabajo sea posiblemente un reflejo de actividades antropogénicas, entre las que se destaca el tránsito marítimo, el cual se da con mayor frecuencia entre Tijuana a Ensenada. Las embarcaciones presentan pinturas con un alto contenido de cobre (más del 30%) y constituyen una fuente importante de contaminación por este metal en los mejillones (Stephenson y Leonard 1994, Revuelta-Cortes 1995, Melwani *et al.* 2013b). Además, existe una preocupación de que el Cu aumente en las escorrentías urbanas, debido a su uso en pastillas de freno de automóviles (Rosselot 2006).

Por otro lado, en un estudio realizado para cuantificar metales pesados en sedimentos superficiales de la frontera entre México y E.U.A., Villaescusa-Celaya *et al.* (2000), encontraron que el enriquecimiento por cobre en la zona norte del área de estudio es debido a las descargas de aguas residuales al medio marino, en particular de la planta de tratamiento de Punta Bandera. Muñoz-Barbosa *et al.* (2004), realizaron una comparación entre las

concentraciones promedio de metales pesados registrados en sedimentos superficiales del sur de California, E.U.A., del norte de Baja California y de la Bahía de Sebastián Vizcaíno en México, y encontraron un gradiente de norte a sur, donde la mayor concentración de cobre se registró en California ($15 \mu\text{g.g}^{-1}$), seguido del norte de Baja California ($7.0 \mu\text{g.g}^{-1}$) y posteriormente en Bahía Sebastián Vizcaíno ($4 \mu\text{g.g}^{-1}$) al sur. Esta última concentración mínima es debido a que los centros de población circundantes a la Bahía de Sebastián Vizcaíno son escasos y la actividad industrial es prácticamente inexistente, lo que sugieren que la zona no se ha visto afectada por la liberación de metales pesados antropogénicamente.

En 2008 y 2010, las altas concentraciones de Cu se registraron en la zona centro del área de estudio y las bajas en el norte y en el sur. En ambos años, la localidad de San Quintín presentó la máxima concentración de cobre (6.83 y $6.20 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s., respectivamente) en el tejido de los mejillones. Sin embargo, estos valores máximos son menores que las estimaciones teóricas de los requerimientos metabólicos de Cu ($26.3 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) para moluscos marinos (White y Raibow 1985), por lo que se podrían considerar como naturales. Por otro lado, debido a las altas concentraciones continuamente registradas en la localidad de San Quintín y a que, como resultado de la alta actividad agrícola de la región (ver Anexo III), en esta zona se hace uso importante de fertilizantes agrícolas y fungicidas que son considerados como fuentes importantes de Cu y

Zn (Green-Ruiz y Páez-Osuna 2003), no se descarta la posibilidad de influencia antropogénica.

El Cu no presentó diferencias significativas interanuales ($p>0.05$), posiblemente al ser un elemento esencial, los organismos pueden regular su ingesta o excreción; ya que éste es un importante y esencial microelemento que actúa como un pigmento respiratorio de invertebrados marinos por lo cual puede estar regulado metabólicamente por los moluscos (Forstner y Wittmann 1983, Laurent-Singh 2009). Un trabajo que coincide con nuestros resultados fue realizado por Ferreira *et al.* (2004) quienes no evidenciaron variación estacional de este metal con *Perna perna*.

Al comparar las concentraciones de Cu en *M. californianus* obtenidas en este trabajo con los datos de la “National Mussel Watch” (2004-2005) del sur de California (Point Loma, $9.9 \mu\text{g.g}^{-1}$; La Jolla, $7.4 \mu\text{g.g}^{-1}$; Oceanside, $7.6 \mu\text{g.g}^{-1}$; Long Beach, $7.9 \mu\text{g.g}^{-1}$; San Pedro Harbor, $13.0 \mu\text{g.g}^{-1}$; Palos Verdes, $8.9 \mu\text{g.g}^{-1}$; Redondo Beach, $8.6 \mu\text{g.g}^{-1}$; Marina del Rey, $9.5 \mu\text{g.g}^{-1}$; Las Tunas Beach, $9.4 \mu\text{g.g}^{-1}$ y Point Dume, $8.0 \mu\text{g.g}^{-1}$), se puede observar que los valores del presente estudio son menores a los reportados en California. Sin embargo, las localidades de New Port Beach ($6.8 \mu\text{g.g}^{-1}$), Point Conception ($6.6 \mu\text{g.g}^{-1}$) y Point Santa Barbara ($6.7 \mu\text{g.g}^{-1}$) (Kimbrough *et al.* 2008), fueron similares a las máximas concentraciones reportadas en la localidad de San Quintín en 2008 y 2010. Otro monitoreo realizado en toda la costa de California de 2007 al 2009, reportan concentraciones promedio de cobre de $9.28 \mu\text{g.g}^{-1}$ en localidades

previamente establecidas por “State Mussel Watch Program” y $9.33 \mu\text{g.g}^{-1}$ para localidades en áreas de especial importancia ecológica (SWRCB 2012). En general, las concentraciones registradas en California son superiores a las obtenidas en todas las estaciones de muestreo de este trabajo.

Por otro lado, diversos autores han señalado que los moluscos, en particular los mejillones, no son buenos indicadores de Cu en el medio acuático (Phillips 1976, Gutiérrez-Galindo *et al.* 1999, Muñoz-Barbosa *et al.* 2000, Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa 2001). Phillips (1976), mostró que la asimilación neta de cobre por *Mytilus edulis* es afectada por la variación de la salinidad y la temperatura, además de los cambios en la concentración de zinc, cadmio o plomo. En contraste, Cd, Pb y Zn no parecen ser afectados por la presencia de otros metales. En consecuencia, la existencia de este efecto en *Mytilus edulis* se sugiere tener cuidado cuando este organismo sea usado como indicador de contaminación por Cu en ambientes marinos.

El coeficiente de correlación entre la concentración cruda de Cu y la concentración normalizada por el índice de condición resultó ser significativo ($r = 0.5084$, $p < 0.05$), pero es mucho más bajo que el de Ag ($r = 0.9403$), Cd ($r = 0.9340$) y Hg ($r = 0.9354$). Esto sugiere que a diferencia de los metales antes mencionados, la normalización eliminó una cantidad considerable de la variabilidad de la concentración cruda, lo cual indica que en el caso del Cu, los factores externos y/o fisiológicos podrían ser más importantes que la concentración del metal en el medio. Esto puede ser debido a que el Cu es un

elemento esencial para los organismos vivos y mediante su asociación con enzimas está involucrado con muchos procesos metabólicos (Dixon y Webb 1979). Sivaperumal *et al.* (2007), indican que es un elemento necesario para la síntesis de la hemoglobina. Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa (2001), mencionan que el involucramiento del Cu en el metabolismo puede ser una causa de que el organismo biorregule la concentración del metal en sus tejidos, alterando de esta manera su funcionamiento como biomonitor. Incluso, esta variabilidad adicional, causada por factores fisiológicos, puede ser la razón de que los mejillones no sean tan efectivos como biomonitores de Cu en el océano.

El Cu a bajas concentraciones es un elemento esencial tanto para las plantas como para los animales incluyendo al hombre, debido a que es un elemento requerido por los sistemas biológicos como componentes estructurales y catalíticos de proteínas y enzimas; así como, cofactores esenciales para el crecimiento y el desarrollo normal de los organismos (Mendoza-Díaz 2010). Esto hace que el Cu sea necesario para el buen funcionamiento del organismo sin causar toxicidad alguna. Sin embargo, niveles excesivos de Cu puede producir en el hombre efectos negativos tales como irritación de la nariz, boca y ojos: además de vómitos, diarrea, calambres estomacales, náuseas, úlceras gastrointestinales, necrosis hepática, daños renales o incluso hasta la muerte (ATSDR 2004). Algunos autores mencionan que la exposición crónica a cobre y zinc, está asociada a la enfermedad de Parkinson (Gorell *et al.* 1997) y que

estos elementos pueden actuar por si solos, o juntos, para inducir a la enfermedad (Prasad 1983, Rouane-Hacene *et al.* 2012).

Las concentraciones de Cu registradas en el presente trabajo están muy por debajo de los límites máximos permisibles que establece la FAO (1983) y la WHO (1982) (Figura 13). Lo que indica que el consumo del mejillón de las localidades estudiadas no presenta riesgo a la salud humana.

Mercurio en *Mytilus californianus*

La concentración de Hg en *M. californianus* durante los 3 muestreos presentó una distribución espacial con un gradiente de norte a sur bien definido desde Rosarito hasta Eréndira. También se encontró que las concentraciones de Hg en el mejillón durante todas las colectas fueron significativamente mayores ($p < 0.05$) en las localidades del norte. Esto puede ser debido posiblemente a que en la zona norte del área de estudio se encuentran los mayores asentamientos humanos, las actividades socio-económicas más desarrolladas y la producción de desechos más importante (Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa 2003).

En ambos lados de la frontera California-Baja California se han identificado diversas fuentes de contaminación al ecosistema marino. Entre las principales fuentes que determinan la depositación de Hg en áreas costeras están las descargas de aguas residuales domésticas e industriales, residuos mineros, escurrimientos de aguas de tormenta de zonas altamente urbanizadas,

emisiones atmosféricas (combustión de carbón e incineración de residuos), transporte y depositación atmosférica (Rojas *et al.* 2009, Blackwell *et al.* 2013).

Gutiérrez-Galindo *et al.* (2007), mencionan que la quema de carbón, (principalmente en las plantas generadoras de energía eléctrica) es una de las fuentes antropogénicas que más Hg aporta al ambiente, sin embargo, a pesar de que en el sur de California existen importantes plantas generadoras de energía, a base de carbón, la dirección de los vientos, cuya componente media es noroeste (del mar hacia la tierra), impide que el Hg emitido sea transportado a la costa noroccidental de Baja California. Por lo tanto, esto hace suponer que la fuente principal de este elemento en la zona de estudio sean las descargas de aguas residuales. Tan sólo las cuatro principales plantas de tratamiento de aguas domésticas localizadas en California, E.U.A, registraron una descarga total de 61 kg de Hg a la CSC del 2005 al 2009 (Tabla I). Actualmente, en el área de estudio se localizan 11 plantas de tratamiento de aguas residuales (Tabla II); sin embargo, no se cuenta con registros históricos disponibles de metales pesados como en California, EUA. No obstante, en los datos proporcionados (previamente solicitados) por CESPE (informe 2012) y CESPT (informe 2013) de las concentraciones de metales pesados en las aguas tratadas que se descargan al mar (Tabla III), se encuentran las de Hg. De acuerdo a estos registros la descarga al mar de la planta de Punta Bandera (2.9×10^{-2} mg/L) y El Naranjo (2.7×10^{-2} mg/L) registraron las mayores concentraciones de mercurio. La magnitud de las descargas muestra la

importancia que representan las plantas de tratamiento de la región como fuentes de mercurio al ecosistema marino.

Los valores de Hg presentaron correlaciones positivas significativas ($p < 0.05$) con la plata en 2007 y 2008 ($r = 0.71$ y $r = 0.84$, respectivamente), pero no fue significativa en 2010, aunque fue el único valor de correlación positivo entre los metales ($r = 0.45$) (Tabla V). Las correlaciones positivas entre los metales pueden ser debidas a fuentes comunes, también a su covariación en la fase disuelta o particulada y/o a mecanismos similares de incorporación de los metales por los organismos (Preston *et al.* 1972, Phillips 1980, Broman *et al.* 1991). Dado que encontraron correlaciones significativas entre ambos metales y que ambas distribuciones espaciales presentaban valores altos en las zonas más afectadas antropogénicamente, Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa (2003) sugieren que las concentraciones de Ag y Hg en *M. californianus* de la costa occidental de Baja California podrían estar influenciadas antropogénicamente. Esto apoya la idea de que la distribución espacial de Hg encontrada en el tejido de los mejillones en el presente trabajo podría estar influenciada por la actividad del hombre.

También, el dendograma del análisis de agrupamiento entre metales (Figura 11) identificó la asociación entre Ag y Hg en los tres años, lo que indica que sus distribuciones son similares y que tienen un posible origen común. Considerando como antropogénica a Ag, este análisis apoya aún más la idea del origen antropogénico de Hg. Además, 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 área de estudio (Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa 2003).

El intervalo de concentraciones de Hg obtenidas en los mejillones ($0.011 - 0.110 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) en el presente trabajo, son similares a las reportadas por Stephenson *et al.* (1979) para poblaciones de *M. californianus* de localidades costeras de California (E.U.A.) consideradas como limpias (0.026 a $0.216 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y a las concentraciones ($0.048 - 0.107 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) registradas con esta misma especie para una localidad de escasa influencia antropogénica (San Quintín) en 1985 (Lares *et al.* 2002).

Por su parte, los mejillones colectados en las localidades de Eréndira hasta Playa Esmeralda en los tres años, presentaron concentraciones de Hg menores a las registradas en el norte del área de estudio (Rosarito y Bajamar). Estas concentraciones también son menores a lo reportado por Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa (2003) para las localidades de Eréndira ($0.053 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y San Quintín ($0.094 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) con la misma especie. Comúnmente, los niveles altos de Hg se han asociado a aportes de origen antropogénico y zonas densamente urbanizadas, pero en este caso, las localidades de la zona centro sur, se encuentran alejadas de centros urbanos importantes.

Ciertos metales, y en particular el Hg, presentan un comportamiento biogeoquímico muy similar al de los nutrientes. Esta característica hace que las aguas de surgencia se encuentren enriquecidas con algunos metales y constituyan la principal fuente de estos metales en la zona costera (Cossa *et al.* 2004, Valdés *et al.* 2006) donde se localizan los organismos marinos (Rojas *et al.* 2009). Adefemi *et al.* (2007) señalan que el alto contenido de algunos metales en las zonas costeras está asociado con los procesos de surgencia que pueden ser el resultado del incremento de las corrientes marinas provocando una resuspensión de partículas del sedimento hacia la columna de agua. Por ejemplo, Gutiérrez-Galindo y Flores-Muñoz (1986), encontraron que para los meses de abril y julio en las localidades de Eréndira, Piedra Blanca y San Quintín, las concentraciones de Hg en los mejillones fueron superiores a lo encontrado durante septiembre de 1982 y sugieren que el fenómeno de surgencia pudo influir en una mayor disponibilidad biológica de Hg durante abril y julio. Dicho estudio, concuerda con nuestras tendencias temporales; aunque no se presentaron diferencias significativas, el promedio de la concentración de Hg fue mayor en junio (periodo de surgencias intensas) de 2008 ($0.038 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y 2010 ($0.057 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) que el de noviembre a diciembre (periodo de surgencias de menor intensidad) de 2007 ($0.036 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.). Esto último sugiere que las concentraciones de Hg encontradas en los mejillones, posiblemente fueron influenciadas por surgencias, particularmente en la zona centro-sur.

En contraste, Lares *et al.* (2002) encontraron altas concentraciones de Hg en *M. californianus* colectados en la localidad de San Quintín durante los meses de invierno (enero: $0.107 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s. y febrero: $0.104 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y bajas concentraciones en primavera y verano de 1985. Debido a que las concentraciones de Hg presentaron una correlación significativa ($p < 0.05$) con los datos de precipitación pluvial de la región, estos autores sugieren que los aportes fueron de origen terrígeno y atmosférico. En síntesis, todo parece indicar que no se puede descartar otras fuentes potenciales de Hg en la zona y que lo que se encuentra en el ambiente es el resultado de una combinación de factores los cuales pueden aumentar los niveles de Hg en los mejillones con efectos en la variabilidad espacial y temporal del metal.

Por otro lado, al igual que en el caso de la Ag y el Cd, entre la concentración cruda de Hg y la normalizada por el índice de condición se presentó un coeficiente de correlación significativo ($r = 0.9354$, $p < 0.05$). Esto indica que la concentración de Hg en el tejido del mejillón se debe más a la concentración del elemento en el medio que a factores externos.

Las concentraciones de Hg en el tejido de los mejillones obtenidas en el presente trabajo, en particular con las localidades de la zona norte como Rosarito en 2007 ($0.058 \mu\text{g.g}^{-1}$) y 2010 ($0.092 \mu\text{g.g}^{-1}$), y Bajamar en 2008 ($0.064 \mu\text{g.g}^{-1}$) y 2010 ($0.110 \mu\text{g.g}^{-1}$), son similares en algunos casos con los resultados de la “National Mussel Watch” (2004-2005) para la costa sur de California (Imperial Beach ($0.05 \mu\text{g.g}^{-1}$), La Jolla ($0.07 \mu\text{g.g}^{-1}$), Oceanside ($0.05 \mu\text{g.g}^{-1}$),

Long Beach ($0.06 \mu\text{g.g}^{-1}$), Palos Verdes ($0.07 \mu\text{g.g}^{-1}$), Redondo Beach ($0.10 \mu\text{g.g}^{-1}$), Marine del Rey ($0.07 \mu\text{g.g}^{-1}$), Las Tunas Beach ($0.08 \mu\text{g.g}^{-1}$) y Point Conception ($0.15 \mu\text{g.g}^{-1}$). Sin embargo, la máxima concentración de Hg registrada en el sur de California (Point Loma, $2.5 \mu\text{g.g}^{-1}$), es hasta un orden de magnitud más alta que lo reportado en nuestro estudio. Otro monitoreo realizado en las costas de California de 2007 al 2009, reporta concentraciones promedio de Hg de $0.116 \mu\text{g.g}^{-1}$ en localidades previamente establecidas por “State Mussel Watch Program” y $0.144 \mu\text{g.g}^{-1}$ para localidades en áreas de especial importancia ecológica. Además, indican que las concentraciones de Hg están incrementando cerca de las localidades de Robert E. Badham y La Jolla, ambos sitios se encuentran en el centro de la CSC (SWRCB 2012). Si comparamos estos niveles de Hg con nuestros resultados, las concentraciones registradas en California son superiores a lo obtenido en este estudio.

Los niveles de Hg registrados en el tejido de los mejillones de todas las localidades estudiadas durante los tres muestreos, fueron inferiores a los estándares internacionales establecidos por la FAO (1983), FAO/WHO (2004), EC (2006) y FDA (2007) (Figura 14 y Tabla IV). En coincidencia con lo anterior, Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa (2003) encontraron, en un estudio similar al aquí presentado, que el contenido de Hg en la misma especie estuvo por debajo del límite permitido de acuerdo a WHO (1976). Basándose en lo encontrado en ambos estudios se podría concluir que el consumo de *M. californianus* de las localidades estudiadas no representa un riesgo para la salud humana.

Zinc en *Mytilus californianus*

La distribución geográfica de Zn en *M. californianus* no presenta una distribución definida en el área estudiada (Figura 8). Sin embargo, en 2007 localidades como Bajamar ($124.55 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.), en 2008 y 2010 Ensenada (115.69 y $125.61 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.), San Quintín (119.18 y $116.22 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y Punta Baja (156.12 y $115.95 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.), presentaron las concentraciones más altas.

Un estudio que coincide con nuestros datos fue realizado por Muñoz-Barbosa *et al.* (2000), quienes midieron Zn en *M. californianus* en la misma zona que el presente estudio en Febrero-Julio de 1997 y reportaron concentraciones promedio de $123 \pm 29 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s. para Bajamar y $117 \pm 19 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s. para la localidad de San Quintín, los cuales son similares a nuestros resultados de Bajamar (2007) y San Quintín (2008 y 2010). Además, estos autores reportaron que sus datos no presentaron ninguna tendencia espacial o temporal.

En otro estudio realizado en dos zonas de la Bahía Todos Santos (una impactada antropogénicamente y otra no impactada) y utilizando la misma especie que en este trabajo, Muñoz-Barbosa (1997) estudió la variabilidad temporal de corto periodo de la concentración de Zn. Este autor reportó un intervalo de 66 a $130 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s. de Zn para el Puerto de Ensenada (estación impactada antropogénicamente), el cual es similar a nuestros resultados de la localidad de Ensenada (94.07 a $125.61 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.). Sin embargo, es importante indicar que nuestro sitio de colecta se localizó alejado de la zona impactada

estudiada por Muñoz-Barbosa (1997). En contraste, los valores obtenidos en la localidad de Ensenada en este estudio, fueron más altos a los registrados en la zona limpia del trabajo de Muñoz-Barbosa (1997) (60 y 107 $\mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.). Todo esto sugiere que la localidad de Ensenada de este trabajo está siendo impactada por una fuente de contaminación, la cual posiblemente sea una combinación del movimiento portuario-marítimo y de las descargas de aguas residuales existentes en el lugar de estudio.

En general, el intervalo de concentraciones promedio de Zn en los mejillones registrados en 2007 (57.54 - 124.55 $\mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.), 2008 (70.67 – 156.12 $\mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) y 2010 (71.74 – 126.78 $\mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.), son más altos en comparación con otro estudio realizado por Suárez-Vidal y Acosta-Ruíz (1976), quienes reportaron un valor promedio de Zn en *M. californianus* de 17.41 $\mu\text{g.g}^{-1}$ p.s., en 11 estaciones comprendidas entre la frontera con E.U.A hasta Bahía Todos Santos. Además, Reynoso-Nuño y Jorajuria (1988), evaluaron el contenido de varios metales pesados en la misma especie de mejillón, desde la localidad de Eréndira, Baja California hasta Punta Abreojos, Baja California Sur, indican que las localidades de estudio presentaron condiciones prístinas. El intervalo de variación que encontraron para Zn fue de 30.67 a 114.67 $\mu\text{g.g}^{-1}$ p.s., estos valores son similares en la mayoría de nuestros resultados. Debido a lo anterior, las concentraciones de Zn en *M. californianus* podrían considerarse como naturales, excepto en las localidades de Bajamar, Ensenada y San Quintín, las cuales presentaron concentraciones significativamente más altas ($p < 0.05$), lo

que se sugiere que estas últimas localidades pueden estar siendo alteradas por las actividades humanas que se realizan en la región norte-centro del área de estudio. Por otro lado, las concentraciones registradas más al sur (Punta Baja, Los Ojitos y Playa Esmeralda) posiblemente tengan un origen natural.

En un trabajo realizado por Daesslé *et al.* (2000), quienes determinaron los niveles de metales pesados en sedimentos superficiales de la Bahía de Sebastián Vizcaíno, mencionan que los metales como Cu, Cr, Ni, Cd y parcialmente Zn, varían regionalmente en forma similar a la materia orgánica, sugiriendo una asociación con el componente biogénico, especialmente en áreas con mayor influencia de las aguas de surgencia de la costa este de Baja California. Esto último fortalece la idea como fuente natural de Zn en las localidades de Punta Baja, Los Ojitos y Playa Esmeralda.

Por otra parte, el Zn presentó correlaciones positivas con Ag, Cu y Hg en los dos primeros años, registrándose únicamente un valor significativo ($p < 0.05$) con Hg en 2008. También, en 2010 solamente se presentó una correlación positiva significativa ($p < 0.05$) con el Cu (Tabla V). Además, el dendograma de análisis de agrupamiento entre metales (Figura 11), identificó la asociación del Cu con el Zn, particularmente en 2008 y 2010, lo que indica que sus distribuciones son similares y que podrían tener un origen común. Por lo tanto, considerando que Ag, Hg y Cu están relacionados con actividades humanas y dadas las asociaciones que estos metales tienen con el zinc es muy probable que, en algunos casos, la distribución de Zn pudiera estar influenciada por las

actividades antropogénicas de la región, particularmente del norte al centro del área de estudio.

Varios son los autores que mencionan que altas concentraciones de Zn en agua pueden ser atribuidas a la surgencia costera provocada por el viento (Sañudo-Wilhelmy y Flegal 1991, 1996). Un estudio realizado en sedimentos por Gutiérrez-Galindo *et al.* (2007), determinaron los niveles de metales pesados en sedimentos superficiales de la laguna costera de San Quintín, indicando que el factor principal que influye en la distribución espacial de Cd, Cu y Zn, puede ser atribuido a un efecto combinado de las surgencias y mareas. No obstante, aclaran que no se descarta los posibles aportes antropogénicos, debido al uso importante de fertilizantes y fungicidas para las actividades de agricultura que se práctica en la zona (ver Anexo III).

En San Quintín, la principal actividad económica de la población es la agricultura. Los residuos de los químicos agrícolas utilizados en esta actividad, los cuales se ha encontrado que podrían contener entre 50 y 1450 ppm de Zn (Alloway 1990), podrían ser transportados hacia el océano a través de escurrimientos y transporte eólico convirtiéndose en una fuente de este y otros metales al área.

El resultado del análisis de correlación entre la concentración de Zn en *M. californianus* y la normalizada por el índice de condición resultó ser significativo ($p < 0.05$), pero presentó un coeficiente de correlación bajo ($r = 0.5441$) en

comparación con otros metales (Ag, Cd y Hg). Esto es similar a lo obtenido con el Cu, con lo cual se sugiere que los niveles de Zn en el tejido del mejillón no es un buen reflejo de la concentración del mismo metal en el ambiente. Al igual que el Cu, el Zn es un micronutriente para los organismos marinos, por lo que su concentración puede depender en un momento dado de los requerimientos del organismo o de la ruta metabólica que se siga al ser asimilado. Es decir, que los organismos pueden bioregular el metal, de tal forma que la concentración del mismo dependa más de variables fisiológicas que del ambiente (Muñoz-Barbosa 1997).

De acuerdo a los datos registrados por la “National Mussel Watch” de 2004 a 2005 en el sur de California, 4 de 14 localidades establecidas en la zona presentan altas concentraciones de Zn; Imperial Beach ($146 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.), Point Loma ($320 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.), La Jolla ($148 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.), Oceanside ($203 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.). Estas concentraciones son superiores a los valores obtenidos en el presente estudio, excepto por el valor registrado en Punta Baja ($156.12 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) en 2008. Con el resto de las localidades no se encontraron diferencias significativas ($p < 0.05$) con nuestros datos: Newport Beach ($125 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.), Long Beach ($127 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.), San Pedro Harbor ($99 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.), Palos verdes ($93 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.), Redondo Beach ($114 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.), Marine del Rey ($86 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.), Las Tunas Beach ($108 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.), Point Dume ($88 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.), Point Santa Barbara ($68 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.), Point Conception ($126 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) (Kimbrough *et al.* 2008). Además, un monitoreo realizado en las costas de California del 2007 al 2009, reportó

valores similares a lo registrado en Punta Baja en 2008. Dicho estudio reportan concentraciones promedio de Zn de $144.98 \mu\text{g.g}^{-1}$ en localidades previamente establecidas por “State Mussel Watch Program” y $156.8 \mu\text{g.g}^{-1}$ para localidades en áreas de especial importancia ecológica (SWRCB 2012). Sin embargo, la máxima concentración de Zn registrada ($232 \mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) fue superior a nuestros datos obtenidos.

Por último, los niveles de Zn registrados en el presente trabajo, en todas las localidades de colecta, durante los tres años de muestreo, fueron inferiores a lo que establece la FAO (1983) y la WHO (1982) (Figura 15). Esto indica que las concentraciones de Zn en *M. californianus* no presentan niveles peligrosos para consumo humano.

7. CONCLUSIONES

- Los gradientes de norte a sur de las concentraciones de Ag y Hg en el tejido de *M. californianus*, podrían ser resultado de los aportes antropogénicos en las zonas densamente pobladas en el norte del área de estudio.
- En 2008 y 2010, se presentaron las menores concentraciones de Ag en relación a 2007, en particular en las localidades del norte del área de estudio (Rosarito, Bajamar y Ensenada). Esto podría ser resultado de la disminución de aportes vía descarga de aguas residuales en el sur de California, lo cual coincide con la reducción en el uso de este elemento en la industria fotográfica.
- La correlación significativa ($p < 0.05$) entre las concentraciones de Cd normalizadas por el índice de condición y el índice de Bakun, sugieren que la variabilidad temporal de largo periodo (años) de la concentración de Cd en el tejido de los mejillones colectados en las costas de Baja California podría estar asociada con el proceso de surgencias.
- El contenido de Hg en los mejillones durante los tres años presenta una tendencia a incrementar, principalmente en la zona norte del área de estudio.

- Las altas concentraciones de Cu y Zn medidos en el tejido de *M. californianus* de la localidad de San Quintín, podrían ser consecuencia del uso de fertilizantes y fungicidas en los cultivos comerciales de la región.
- Con excepción del Cd, el cual presentó concentraciones superiores a los LMP que establece la Unión Europea (2006) y la FAO (1983) en seis localidades, las concentraciones de los demás metales (Cu, Hg y Zn) no superan los estándares internacionales del contenido metálico en los organismos marinos.
- En contraste con lo registrado para Cd, cuyas concentraciones en este estudio resultaron ser mayores a las del sur de California, las de Ag y Cu fueron menores en el presente trabajo.
- Las concentraciones de Hg y Zn fueron menores en algunas localidades del sur de California en comparación con los valores registrados en esta investigación.
- El mejillón *M. californianus* es indicador más efectivo de Ag, Cd y Hg que de Cu y Zn.

8. LITERATURA CITADA

Acosta, V. y Lodeiros, C. (2004). Metales pesados en la almeja *Tivela matroides* Born, 1778 (Bivalvia: Veneridae) en localidades costeras con diferentes grados de contaminación en Venezuela. *Ciencias Marinas*. 30(2): 323-333.

Adefemi, O.S., Olafe, O. and Asaolu, S.S. (2007). Seasonal variation in heavy metals distribution in the sediment of major dams in Ekiti-State. *Pakistan Journal of Nutrition*. 6(6): 705-707.

Al-Aasm, I.S., Clare, J.D. and Fryer B.J. (1998). Stable isotopes and heavy metal distribution in *Dreissena polymorpha* (Zebra Mussels) from western basin of Lake Erie, Canada. *Environmental Geology*. 33: 122-129.

Alvarez-Borrego, J. and Alvarez-Borrego, S. (1982). Temporal and spatial variability of temperature in two coastal lagoons. *CalCOFI Reports* 23, 188-198.

Alloway, B.J. (1990). Heavy metals in soils. Blackie and Son Ltd. Glasgow, Scotland.

ATSDR. (1990). Toxicological profile for silver. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Department of Health and Human Services, Public Health Services. Disponible en: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp146.pdf>

ATSDR. (1999). Toxicological profile for mercury. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Department of Health and Human Services, Public Health Services. Disponible en: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp46.pdf>

ATSDR. (2004). Toxicological profile for copper. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Department of Health and Human Services, Public Health Services. Disponible en: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp132.pdf>

ATSDR. (2005). Toxicological profile for zinc. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Department of Health and Human Services, Public Health Services. Disponible en: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp60.pdf>

ATSDR. (2012). Toxicological profile for cadmium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Department of Health and Human Services, Public Health Services. Disponible en: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp5.pdf>

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 scale. *Environmental Science and Technology*. 37: 1411-1415.

Benedicto, J., Rodríguez, C., Martínez-Gómez, C., Guerrero, J. and Jornet, A. (2003). Distribución espacial y tendencias temporales de los niveles de metales traza en el litoral de Andalucía utilizando mejillón *Mytillus galloprovincialis* Lamarck, 1819 como organismo indicador: 1991-2003. *Boletín del Instituto Español de Oceanografía*. 19(1-4): 31-39.

Benedicto, J., Martínez-Gómez, C., Guerrero, J., Jornet, A. y Rodríguez, C. (2008). Contaminación por metales en la bahía de Portman (Murcia, SE España) 15 años después del cese de las actividades mineras. *Ciencias Marinas*. 34(3): 389-398.

Blackwell, B.D., Driscoll, C.T., Spada, M.E., Todorova, S.G. and Montesdeoca, M.R. (2013). Evaluation of zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) as biomonitors of mercury contamination in aquatic ecosystems. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 32(3): 638-643.

Boyden, C.R. (1977). Effect of size upon metal content of shellfish. *Journal Marine Biology Ass U.K.* 5: 675-714.

Broman, D., Lindquist, L. and Lundberg, I. (1991). Cadmium and zinc in *Mytilus californianus* L. from Bothnian Sea and the northern Baltic proper. *Environmental Pollution*. 74: 227-244.

Carlucci, A.F., Eppley, R.W. and Beers, J.R. (1986). Introduction to the Southern California Bight. In: Eppley RW (ed.). *Lecture notes on coastal and estuarine studies: Plankton Dynamics of the Southern California Bight*. Springer-Verlag, New York. 1-12 pp.

Carrasquero-Durán, A. (2006). Mercury contamination of workers of gold processing centers at El Callao, Venezuela. *Anales de la Asociación Química Argentina*. 94: 91-100.

Cervantes, C. y Moreno-Sánchez, R. (1999). Contaminación ambiental por metales pesados: impacto en los seres vivos. AG Editor, S.A. 21 p.

Chiffolleau, J.F., Auger, D. and Roux, N. (2005). Distribution of silver in mussels and oysters along the Fresh coasts: data from the national monitoring program. *Marine Pollution Bulletin*. 50(12): 1719-1723.

Coe, W.R. and Fox, D.L. (1942). Biology of the California sea mussel (*Mytilus californianus*). I. Influence of temperature, food supply, sex and age in the rate of growth. Journal of Experimental Zoology. 99(1): 1-14.

Coleman, N. (1980). The effect of emersion cadmium accumulation by *Mytilus edulis*. Marine Pollution Bulletin. 11(12): 359-362.

Cossa, D., Bourget, E. and Piuze, J. (1979). Sexual maturation as a source of variation in the relationships between cadmium concentration and body weight of *Mytilus edulis*. Marine Pollution Bulletin. 10: 174-176.

Cossa, D., Cotte-Krief, M.H., Masin, R.P. and Bretaudeau-Sanjuan, J. (2004). Total mercury in the water column near the shelf edge of the European continental margin. Marine Chemistry. 90: 21-29.

Dailey, M.O., Anderson, J.W., Reish, D.J. and Gorsline, D.S. (1993). The California Bight: background and setting. In: Dailey, M.D., Reish, D.J., Anderson, J.W. (Eds). Ecology of Southern California Bight: A synthesis and interpretation. UC Press, Berkley, USA. 1-18 pp.

Daesslé, L.W., Carryquity, J.D., Navarro, R. and Villaescusa-Celaya, J.A. (2000). Geochemistry of surficial sediments from Sebastián Vizcaíno Bay, Baja California. Journal of Coastal Research. 16(4): 1133-1145.

Dixon, M. and Webb, E.C. (1979). Enzymes. 3rd. Edition. Longmans, London.

Dorantes-Parral, L.A. (2001). Incorporación de cadmio en diferentes estructuras del mejillón *Mytilus californianus* en un medio estable vs un medio variable. Tesis de Maestría. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.

Fang, J.K.M., Wu, R.S.S., Chan, A.K.Y. and Shin P.K.S. (2008). Metal concentrations in green-lipped mussels (*Perna viridis*) and rabbitfish (*Siganus oramin*) from Victoria harbor, Hong Kong after pollution abatement. Marine Pollution Bulletin. 56: 1486-1512.

Farrington, J.W. 1983. Bivalves as sentinels of coastal chemical pollution: the mussel (and oyster) watch. Oceanus. 26(2): 18-29.

Ferreira, A., Dos Santos, A. and Rosental, I. (2004). Temporal and spatial variation on heavy metal concentrations in the bivalve *Perna perna* (Linnaeus 1758) on the Northern Coast of Rio de Janeiro State, Brazil. *Brazilian Archives of Biology and Technology an International Journal*. 47(2): 319-327.

Fischer, H. (1983). Shell weight as an independent variable in relation to cadmium content of molluscs. *Marine Ecology Progress Series*. 12: 59-75.

Fitzgerald, W.F. and Clarkson, T.W. (1991). Mercury and monomethylmercury: present and future concerns. *Environmental Health Perspectives*. 96: 159-166.

Flegal, A.R., Brown, C.L., Squire, S., Ross, J.R.M., Scelfo, G.M. and Hibdon, S. (2007). Spatial and temporal in silver contamination and toxicity in San Francisco Bay. *Environmental Research*. 105: 34-52.

Förstner, U. and Wittmann, G.T.W. (1983). Metal pollution in the aquatic environment. 2 ed. Springer-Verlag. 271-321 pp.

Frazier, J.M., George, S.G., Overnell, J., Coombs, T.L. and Kagi, J. (1985). Characterization of two molecular weight classes of cadmium binding proteins from the mussel *Mytilus edulis* (L.). *Comparative Biochemistry and Physiology*. 80(2): 257-262.

García, F.M., Alonso, D.J., Loira, T.L. y Melgar, R.M. (2007). Contenido de mercurio en conservas de mejillones berbechos y navajas comercializadas en Galicia (España). *Ciencia y Tecnología de Alimentos*. 5(5): 379-383.

Garrels, R.M., Mackenzie, F.T. and Hunt, C. (1975). Chemical cycles and the global environment. Assessing human influences. William Kaufmann (Ed.). Los Altos, California, USA. 206 pp.

Gorrell, J.M., Johnson, C.C., Rybicki, B.A., Peterson, E.L., Kortsha, G.X., Brown, G.G. and Richardson, R.J. (1997). Occupational exposures to metals as risk factors for Parkinson's disease. *Neurology*. 48: 650-658.

Gersberg, R., Tiedge, J., Gottstein, D., Altmann, S., Watanabe, K. and Lüderitz, V. (2008). Effect of the South Bay Ocean Outfall (SBOO) on ocean beach water quality near the USA-Mexico border. *International Journal of Environmental Health Research*. 18(2): 149-158.

Goldberg, E.D. (1975). The mussel watch-a first step in the global marine monitoring. *Marine Pollution* 6: 111-111.

Gómez-Valdez, J. (1983). Estructura hidrográfica promedio frente a Baja California. *Ciencias Marinas*. 9(2): 75-86.

Green-Ruiz, C. and Páez-Osuna, F. (2003). Heavy metal distribution in surface sediments from a subtropical coastal lagoon system associated with an agricultural basin. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 71: 52-59.

Grooves, R.D. (1977). Environmental studies. South Texas outer continental shelf biology and chemistry. Final Report to BLM.

Gutiérrez-Galindo, E.A. (1982). Comentario sobre el metabolismo de metales pesados en organismos marinos. *Ciencias Marinas*. 8(1): 134-138.

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 Villaescusa J.A. (1994). Metales pesados en sedimentos de la costa fronteriza de Baja California (México)-California (EUA). *Ciencias Marinas*. 20(1): 105-124.

Gutiérrez-Galindo, E.A., Villaescusa-Celaya, J.A. y Arreola-Chimal A. (1999). Bioacumulación de metales en mejillones de cuatro sitios selectos de la región costera de Baja California. *Ciencias Marinas*. 25(4): 557-578.

Gutiérrez-Galindo, E.A. and Muñoz-Barbosa, A. (2001). A 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.

Gutiérrez-Galindo, E.A. and Muñoz-Barbosa A. (2003). Geographic variability of the concentration of Hg, Co, Fe and Ni in mussels *Mytilus californianus* (Conrad, 1837) from the coast of Baja California. *Ciencias Marinas*. 29(1): 21-34.

Gutiérrez-Galindo, E.A., Casas-Beltrán, D.A., Muñoz-Barbosa, A., Macías Zamora, J.V., Segovia-Zavala, J.A., Orozco-Borbón, M.V. and Daessle, L.W. (2007). Spatial distribution and enrichment of mercury in surface sediments off the northwest coast of Baja California, México. *Ciencias Marinas*. 33(4): 473-482.

Hamed, M.A. and Emara, A.M. (2006). Marine molluscs as biomonitores for heavy metal levels in the Gulf of Suez, Red Sea. *Journal Marine Systems*. 60: 220-234.

Huerta-Díaz, M.A., Delgadillo-Hinojosa, F., Hernández-Ayón, M., Segovia-Zavala, J.A., García-Esquivel, Z., López-Zárte, H., Siqueiros-Valencia, A. and Galindo-Bect, S. (2008). Diagnosis of trace metal contamination in sediments: the example of Ensenada and Sauzal, two harbors in Baja California, Mexico. *Marine Environmental Research*. 66: 345-358.

Hurtado-Banda, R.G. (2010). Determinación de mercurio total en hígado y músculo de tiburones provenientes de las pesquerías de Sonora y Sinaloa, México. Tesis de Maestría. Universidad de Sonora.

IARC. (1993). Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Volume 58. World Health Organization. International Agency for Research on Cancer. Lyon. 444pp.

Ismail, A., Yap, C.K., Zakaria, M.P., Tanabe, S. and Tanaka, H. (2000). Green-lipped mussel *Perna viridis* as a biomonitoring agent for heavy metals in the west coast of Peninsular Malaysia. In: M. Shariff, F.M. Yusoff, N. Gopinath, H.M. Ibraim and A. Nik Mustapha (Eds), Towards sustainable management of the Straits of Malacca, technical and financial options. Malaysia: Malacca Straits Research and Development Centre (MASDEC), University Putra. 553-559 pp.

Jean-Francois, C., Dominique, A. and Nathalie, R. (2005). Distribution of silver in mussels and oysters the French coast: data from the national monitoring program. *Marine Pollution Bulletin*. 50(12): 1719-1723.

Joksimovic, D., Kljajic, Z. and Stankovic, S. (2012). Concentrations of heavy metals (Zn, Cu, Pb, Cd and As) in the Mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis* from the Montenegrin Coast of the Southeastern Adriatic Sea. *Water Research and Management*. 2(3): 3-9.

Jorgensen, B.C. (1976). Growth efficiencies and factors controlling size in some mytilid bivalves. Especially *Mytilus edulis* L.: review and interpretation. *Ophelia*. Vol.15, 175-192 pp.

Kamaruzzaman, B.Y., Mohd-Zahir, M.S., Akbar-John, B., Jalal, K.C.A., Shahbudin, S., Al-Barwani, S.M. and Goddard, J.S. (2011). Bioaccumulation of some metal by green mussel *Perna viridis* (Linnaeus 1758) from Pekan, Pahang Malaysia. *International Journal of Biological Chemistry*. 5(1): 54-60.

Ke, C. and Wang, W-X. (2002). Trace ingestion and assimilation by the green mussel *Perna viridis* in a phytoplankton and sediment mixture. *Marine Biology*. 140: 327-335.

Kennish, M.J. (1994). *Practical Handbook of marine science*. 2ed. CRC Press. New Jersey. E.U.A. pp. 411-418.

Kimbrough, K.L., Johnson, W.E., Lauenstein, G.G., Christensen, J.D. and Apeti, D.A. (2008). *An Assessment of two decades of contaminant monitoring in the Nation's Coastal Zone*. Silver Spring, MD. NOAA Technical Memorandum NOSNCCOS 74. 105 pp.

Knauer, G.A. and Martin, J.H. (1981). Phosphorus-cadmium cycling in northeast Pacific water. *Journal of Marine Research*. 39(1): 65-76.

Krahforst, C.F. (2010). *Distribution and comparative biogeochemistry of silver with other selected trace metals in coastal waters near Massachusetts, USA*. Graduate Doctoral Dissertations. University of Massachusetts Boston.

Lalli, C.M. and Parsons, T.R. (1997). *Biological oceanography an introduction*. Second Ed. Butterworth Heinemann. Vancouver, Canada. 254 p.

Lantzy, R. and Mackenzie, F.T. (1979). Atmospheric trace metals: Global cycles and assessment of Man's impact. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 43: 511-525.

Lares-Reyes, M.L.C. (1988). *Variación temporal de cadmio y mercurio biodisponibles en una zona de surgencia costera*. Tesis de Maestría. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.

Lares, M.L. and Orians, K.S. (1997). Natural Cd and Pb variations in *Mytilus californianus* during the upwelling season. *The Science of the Total Environment*. 197: 177-195.

Lares, M.L., Flores-Muñoz, G. and Lara-Lara, R. (2002). Temporal variability of bioavailable Cd, Hg, Zn, Mn, and Al in an upwelling regime. *Environmental Pollution*. 120: 595-608.

- Lares, M.L., Marinone, S.G., Rivera-Duarte, I., Beck, A. and Sañudo-Wilhelmy S. (2009). Spatial variability of trace metals and inorganic nutrients in surface water of Todos Santos Bay, Mexico in the summer of 2005 during a red tide algal bloom. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 56(4): 707-716.
- Latouche, Y.D. and Mix, M.C. (1982). The effect of depuration, size and sex on trace metals levels in bay mussels. *Marine Pollution Bulletin*. 13(1): 27-29.
- Laurent-Singh, C.M. (2009). Variación espacial de metales pesados en *Perna viridis*, de la localidad de Guayacán, Península de Araya, Edo. Sucre, Venezuela. Tesis de Licenciatura. Universidad de Oriente.
- Levent, B., Funda, Ü. and Oylum, G.B. (2012). Trace element concentrations in the Mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis* Lamarck, 1819 caught from Sinop Coast of the Black Sea Turkey. *The Open Marine Biology Journal*. 6: 1-5.
- Lobel, P.B. and Wright, D.A. (1982). Gonadal and nongonadal zinc concentrations in mussels. *Marine Pollution Bulletin*. 13: 329-323.
- Lobel, P.B., Belkhome, P.S., 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. *Marine Biology*. 102: 513-518.
- Lobel, P.B., Bajdik, C.D., Belkhome, S.P., Jackson, S.E. and Longerich, H.P. (1991). Improved protocol for collecting mussel watch specimens taking into account sex, size, condition, shell shape and chronological age. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 21(3): 409-414.
- Lutter, R. and Irwin E. (2002). Mercury in the environment: a volatile problem. *Environment*. 44(9): 24-41.
- Lynn, R. y Simpson, J. (1987). The California Current System and the seasonal variability of its physical characteristics. *Journal of Geophysical Research*. 92: 12947-12966.
- Lyon, G.S. and Stein, E.D. (2009). How effective has the Clean Water Act been at reducing pollutant mass emissions to the Southern California Bight over the past 35 years?. *Environmental Monitoring and Assessment*. 154: 413-426.

- Markovic, J., Joksimovic, D. and Stankovic, S. (2012). Trace element concentrations in wild mussels from the coastal area of The Southeastern Adriatic, Montenegro. *Archives of Biological Sciences*. 64(1): 265-275.
- Martin, J.H. and Broenkow, W.W. (1975). Cadmium in Plankton: Elevated concentrations off Baja California. *Science* 190:884-885.
- Martin, J.H., Bruland, K.W. and Broenkow, W.W. (1976). Cadmium transport in the California current. *Marine Pollutant Transfer*, edited by H.L. Widom and R.A. Duce.
- Marigomez, J.A. and Ireland, M.P. (1990). A laboratory study of cadmium exposure in *Littorina littorea* in relation to environment cadmium and exposure time. *Science of the Total Environment* 90: 75-87.
- 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. *Marine Pollution Bulletin*. 9: 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.
- Mendoza-Diaz, F. (2010). Determinación de metales pesados, Cd, Cr, Cu y Pb en *Farfantepenaeus aztecus* (Ives 1891) colectados en la laguna de Tampamachoco, Veracruz. Tesis de Maestría. Universidad Veracruzana.
- Melwani, A.R., Gregorio, D., Jin, J., Stephenson, M., Maruya, K., Crane, D., Lauenstein, G. and Davis J.A. (2013a). Mussel watch monitoring in California: long-term trends in coastal contaminants and recommendation for future monitoring. SFEI Contribution #685, San Francisco Estuarine Institute, Richmond, California.
- Melwani, A.R., Gregorio, D., Jin, Y., Stephenson, M., Ichikawa G., Siegel, E., Crane, D., Lauenstein, G. and Davis J.A. (2013b). Mussel watch update: long-term trends in selected contaminants from coastal California, 1977-2010. *Marine Pollution Bulletin*. 1-12
- Mol, S. (2011). Determination of trace metals in canned anchovies and canned rainbow trouts. *Food and Chemical Toxicology*. 49: 348-351.

Moore, J.C. (2000). A review of mercury in the environment. Its occurrence in marine fish. Technical report 88. South California Department of Natural Resources. Marine Resources Divisions. Charleston, South California, 21 pp.

Moore, J.W. (1991). Inorganic Contaminants of Surface Water. Springer-Verlag. New York. 334 pp.

Muñoz-Barbosa, A. (1997). Variabilidad espacial y temporal de metales pesados en la costa noroccidental de Baja California mediante el uso de *Mytilus californianus* como biomonitor. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de Baja California.

Muñoz-Barbosa, A., Gutiérrez-Galindo, E.A. and Flores-Muñoz, G. (2000). *Mytilus californianus* as an indicator of heavy metals on the northwest coast of Baja California, México. Marine Environmental Research. 49 (2): 123-144.

Muñoz-Barbosa, A., Gutiérrez-Galindo, E.A., Segovia-Zavala, J.A., Delgadillo-Hinojosa, F. and Sandoval-Salazar, G. (2004). Trace metal enrichment in surficial sediments of the northwest coast of Baja California, México. Marine Pollution Bulletin. 48: 587-603.

Muñoz-Barbosa, A., Gutiérrez-Galindo, E.A., Daesslé L.W., Orozco-Borbón M.V., Segovia-Zavala J.A. (2012). Relationship between metal enrichments and biological adverse effects index in sediments from Todos Santos Bay northwest coast of Baja California, México. Marine Pollution Bulletin. 64: 405-409.

Nishikawa-Kinomura, K.A., Gutierrez-Galindo, E.A., Sañudo-Wilhelmy, S.A., Flores-Muñoz, G., Martin, M. and Stephenson, M.D. (1988). Marine pollution in the central southern California Bight adjacent to the American-Mexican border zone. Revue International d'Océanographie Médicale. Tomes 91-92: 125-150.

Orren, M.J., Eagle, G.A., Henning, H. and Green, A. (1980). Variation in trace metal content of the mussel *Choromytilus meridionalis* (Kr.) with season and sex. Marine Pollution Bulletin. 11: 253-257.

Orozco-Borbón, M.V., Rico-Mora, R., Weisberg, S.B., Noble, R.T., Dorsey, J.H., Leecaster, M.K. and McGeech, D. (2006). Bacteriological water quality along the Tijuana-Ensenada, Baja California, México Shoreline. Marine Pollution Bulletin 52: 1190-1196.

Oullette, T.R. (1981). Seasonal variations of trace metals in the mussel *Mytilus californianus*. Environmental Conservation. 81(1): 53-58.

Páez-Osuna, F. y Osuna-Martínez, C. (2011). Biomonitores de la contaminación costera con referencia a las costas mexicanas: una revisión sobre los organismos utilizados. *Hidrobiología*. 21(3): 229-238.

Pérez-Rodríguez, C.J. (2011). Uso del mejillón *Mytilus californianus* como bioindicador de metales pesados en la costa noroccidental de Baja California. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de Baja California.

Phillips, D.J.H. (1977). The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments. A review. *Environmental Pollution*. 13: 281-317.

Phillips, D.J.H. (1976). The common mussel *Mytilus edulis* as an indicator of pollution by zinc, cadmium lead and copper. I. Effect of Environmental variables on uptake of metals. *Marine Biology*. 38: 59-69.

Phillips, D.J.H. (1980). Quantitative aquatic biological indicators. Applied Science Publishers LTD ed. England. 488 pp.

Pitts, L.C. and Wallace G.T. (1994). Lead deposition in the shell of the Bilvave, *Mya arenaria*: an indicator of dissolved lead in seawater. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 39: 93-104.

Prasad, A.S. (1983). The role of zinc in gastrointestinal and liver disease. *Clinics in gastroenterology*. 12(3): 713-741.

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. *Environmental Pollution*. 3: 69-82.

Quezada-Hernández, C. (2010). Biovigilancia de contaminantes orgánicos persistentes en la costa noroccidental de Baja California, México. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de Baja California.

RAIS. (2005). Toxicity summary for silver. Risk Assessment Information System. Disponible en: http://risk.lsd.ornl.gov/tox/profiles/silver_f_V1.shtml

Rainbow, P.S., Wolowicz, M., Fialkowski, W., Smith, B.D, and Sokolowski, A. (2000). Biomonitoring of trace metal in the gulf of Gdansk, using mussels (*Mytilus trossulus*) and barnacles (*Balanus improvises*). *Water Research*. 34(6): 1823-1829.

Reynoso-Nuño, H.E. y Jorajuria A. (1988). Distribución de metales pesados en la costa occidental de la península de Baja California, usando *Mytilus californianus* como organismos centinelas. Ciencias Marinas. 14(4): 101-116.

Revuelta-Cortés, A. (1995). Biodisponibilidad espacio-temporal de metales traza (Ag, Cd, Cu y Mn) en zonas de surgencia costera. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma de Baja California.

Ritz, D.A., Swain, R. and Elliott, N.G. (1982). Use of the mussel *Mytilus edulis* planulatus (Lamarck) in monitoring heavy metal levels in seawater. Australian Journal of Marine and Freshwater Research. 33: 491-506.

Rivas-Reyes, I. (2011). Efecto del Agente dispersante Nokomis 3-F4 sobre la enzima glucosa 6-fosfato deshidrogenasa (G6PDH) de *Mytilus californianus*. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de Baja California.

Rojas, N., Lemus, M., Rojas, L., Martínez, G., Ramos, Y. and Chung, K.S. (2009). Contenido de mercurio en *Perna viridis* en la costa norte del Estado Sucre, Venezuela. Ciencias Marinas. 35(1): 91-99.

Romero-Zarazúa, M.F. (2005). Evaluación de contaminantes metálicos dispersos en una empresa metal-mecánica de Puebla y su posible relación con efectos toxicológicos. Tesis de Licenciatura. Universidad de las Américas Puebla.

Rosselot, K.S. (2006). Copper released from Brake lining wear in the San Francisco Bay area. Final report. Brake Pad Partnership by Process Profiles.

Rouane-Hacene, O., Belhaouari, B. and Boutiba, Z. (2012). Trace element concentrations (Zn, Cu, Pb and Cd) in the Mediterranean mussel *Mytilus galloprovincialis* from Oran Harbour (Oran Bay, Algerian west coast). Journal of Applied Environmental and Biological Sciences. 2(9): 446-452.

Rubio, C., González-Weller, R.E., Rovert, C., Rodríguez I. y Hardisson A. (2007). El zinc: oligoelemento esencial. Nutrición Hospitalaria. 22(1): 101-107.

SAGARPA (2013). Mapa de uso de suelo y vegetación del Estado de Baja California. Disponible en: http://www.oeidrus-bc.gob.mx/oeidrus_bca/.

Salamanca-Quevedo, E. (2013). Distribución espacial y variabilidad temporal de Cadmio en la Bahía Todos Santos: una región influenciada por la corriente de California y el fenómeno de surgencias. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Baja California.

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. *Marine Chemistry*. 33: 371-392.

Sañudo-Wilhelmy, S.A. and Flegal, A.R. (1992). Anthropogenic silver in the Southern California Bight: a new tracer of sewage in coastal waters. *Environmental Science and Technology*. 26(11): 2147-2151.

Sañudo-Wilhelmy, S.A. and Flegal, A.R. (1996). Trace metal concentrations in the surf zone in coastal waters off Baja California. *Environmental Science and Technology*. 30(5): 1575-1580.

Schmidt, D. (1999). A review of California mussel (*Mytilus californianus*). Fisheries Biology and Fisheries Program. Research Document 99/187. 32 pp.

SCCWRP. (2009). Ecosystem response to regulatory and management actions: The southern California experience in long-term monitoring. In: Southern California Coastal Water Research Project (Annual Report 2009). Long Beach, California. 2-3 pp.

SCCWRP. (2010). Evolution of monitoring program design for marine outfalls in the southern California Bight. In: Southern California Coastal Water Research Project (Annual Report 2010). Long Beach, California. 1-2 pp.

SCCWRP. (2011). Effluent discharges to the Southern California Bight from large municipal wastewater treatment facilities from 2005 to 2009. In: Southern California Coastal Water Research Project (Annual Report 2010). Long Beach, California. 4-7 pp.

Schiff, K.C. and Gosset, R.W. (1998). Southern California Bight 1994 Pilot project. III. Sediment Chemistry. SCCWRP. Westminster, California USA, 63 pp.

Seed, R. (1976). Ecology. In: B.L. Bayne (editor), *Marine mussels: their ecology and physiology*. Cambridge University Press, Cambridge 1976.

Seed, R. and Suchanek, T.H. (1992). Population and community ecology of *Mytilus*. In Gosling, E.G.: The mussel *Mytilus*: ecology, physiology, genetics and culture. Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

Segovia-Zavala, J.A., Delgadillo-Hinojosa, F. and Alvarez-Borrego, S. (1998). Cadmium in the coastal upwelling area adjacent to the California-México border. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 46: 475-481.

Segovia-Zavala, J.A., Delgadillo-Hinojosa, F., Vidal-Talamantes, R., Muñoz-Barbosa, A. y Gutiérrez-Galindo, E.A. (2003). *Mytilus californianus* transplantados como bioindicadores de surgencia a dos zonas en Baja California, México. *Ciencias Marinas*. 29(4B): 665-675.

Segovia-Zavala, J.A., Delgadillo-Hinojosa, F., Muñoz-Barbosa, A., Gutiérrez-Galindo, E.A. and Vidal-Talamantes, R. (2004). Cadmium and silver in *Mytilus californianus* transplanted to an anthropogenic influenced and coastal upwelling areas in the Mexican Northeastern Pacific. *Marine Pollution Bulletin*. 48:458-464.

Silver Institute (2008). World silver survey 2008, Washington, D.C. Annual reports are available through the Silver Institute. Disponible en: www.silverinstitute.org.

Sivaperumal, P., Sankar, T.V. and Viswanathan, N. (2007). Heavy metal concentrations in fish, shellfish products from internal markets of India vis-à-vis international standards. *Food Chemistry*. 102(3): 612-620.

Smaal, A.C. and Widdows, J. (1994). The scope for growth of bivalves as an integrated response parameter in biological monitoring. In: Kramer, K.J.M. (ed.) *Biomonitoring of coastal waters and estuaries*. CRC press, Boca Raton. FL. p 247-267.

Smith, P.E. (1995). A warm decade in the Southern California Bight. *Calcofi Atlas* 36: 120-126.

Sobrino-Figueroa, A., Cáceres-Martínez, C. y Rosas-Cedillo, R. (2007). Evaluación del riesgo por consumir moluscos contaminados con cadmio, cromo y plomo. *Hidrobiología*. 17: 49-58.

Soto-Jiménez, M.F. (2011). Transferencia de elementos traza en tramas tróficas acuáticas. *Hidrobiología* 21(3): 239-248.

Sosa-Avalos, R., Gaxiola-Castro, G., Durazo, R. and Greg-Mitchell, B. (2005). Efecto de los vientos Santa Ana en las propiedades bio-ópticas frente a Baja California. *Ciencias Marinas*. 31(2): 339-348.

Steinberger, A. and Stein, E.D. (2004). Effluent discharges on the Southern California Bight from large municipal waste water treatment facilities in 2001 and 2002. In: Weisberg S.B. and Elmore D. (eds.). SCWRRP. Report 2003-2004. Westminster, California, USA pp 2-15.

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. *Marine Pollution Bulletin*. 28(3): 148-153.

Suarez-Vidal, C.E. y Acosta-Ruíz, M.J. (1976). Distribución de cobre y zinc en el mejillón (*Mytilus californianus*) de la parte noroccidental de la Baja California. *Ciencias Marinas*. 3(2): 18-23.

SWRCB (2012). Exception to the California Ocean Plan for areas of Special Biological Significance Waste Discharge Prohibition for storm water and nonpoint source discharges, with special protections. Water Quality Monitoring Report No. SCH#2011012042.

Ullrich, S., Tanton, T. and Svetlana A. (2001). Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 31(3): 241-293.

USEPA (1995). National forum on mercury in fish: Proceedings United States Environmental Protection Agency-office of water EPA 823-12-95-002 Washington, D.C. 123 pp.

Valdés, J., Román, D., Dávila, P., Ortlieb, L. and Guíñez, M. (2006). Variabilidad estacional de cadmio en un sistema de surgencia costera del norte de Chile (Bahía Mejillones del Sur, 23° S). *Revista Chilena de Historia Natural*. 79(4): 517-535.

Vázquez, F. J. (2005). Toxicidad comparada de zinc, plomo y mercurio para Zoea I de *Chasmagnathus granulatus* (Brachyura). Tesis de Licenciatura. Universidad de Belgrano.

Venegas, C., Espina, S., Botello, A.V. and Villanueva, S. (1997). Acute toxicity and synergism of cadmium and size in white shrimp *Penaeus* sp. Juveniles. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 58: 87-92.

Villanueva, F. y Botello, V. (1992). Metales pesados en la zona costera del Golfo de México y Caribe mexicano: una revisión. Revista Internacional de Contaminación Ambiental. 8(1): 47-61.

Villaescusa-Celaya, J.A., Gutiérrez-Galindo, E.A. and Flores-Muñoz, G. (1997). Heavy metals in geochemical sediment fractions of the border region between Baja California, Mexico and California, USA. 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 of coastal sediments from Baja California, Mexico and California, USA. Environmental Pollution. 108: 453-462.

White, S.L. and Raibow, P.S. (1985). On the metabolic requirements for copper and zinc in mollusks and crustaceans. Marine Environmental Research. 16: 215-229.

Wilkinson, T., Wiken, E., Bezaury-Creel, J., Hourigan, T., Agardy, T., Herrmann H., Janishevski, L., Madden, C., Morgan, L. y Padilla, M. (2009). Ecorregiones marinas de América del Norte. Comisión para la Cooperación Ambiental, Montreal. 200 pp.

Yamada, B.S. and Peters, E. (1988). Harvest management and the growth and condition of submarket-size sea mussels, *Mytilus californianus*. Aquaculture. 74: 293-299.

Yamada, B.S. and Dunham, J.B. (1989). *Mytilus californianus*, a new aquaculture species?. Aquaculture. 81: 275-284.

ANEXOS

Anexo I. Comparación de concentraciones promedio de metales traza ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco) $\pm$ de su intervalo de confianza al 95% entre muestras de control certificadas* por la National Institute of Standards & Technology, E.U.A. y lo obtenido en este trabajo.

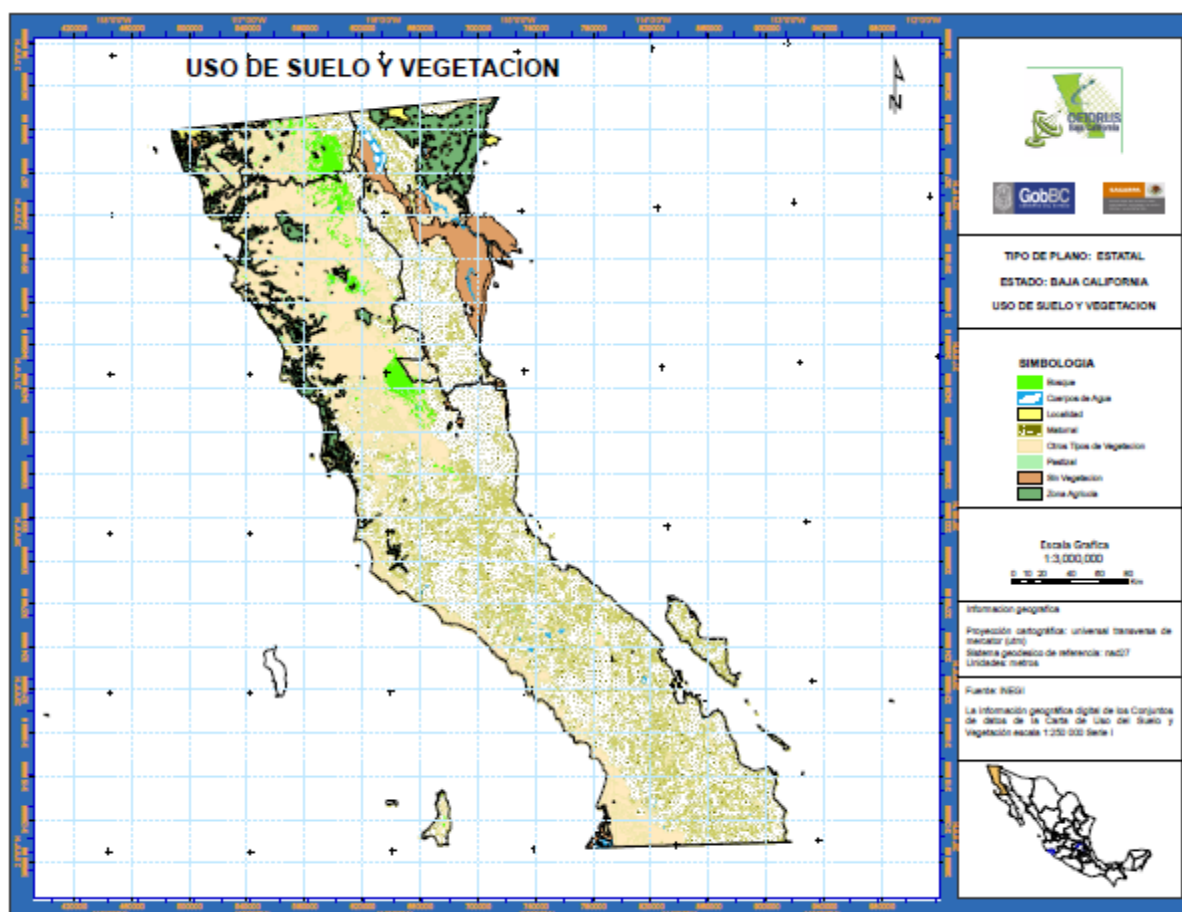
METAL	ESTE TRABAJO	NIST
Ag	0.673 ± 0.016	0.666 ± 0.009
Cd	2.24 ± 0.05	2.48 ± 0.08
Cu	65.68 ± 0.45	71.6 ± 1.6
Zn	1325 ± 26	1424 ± 46
Hg	0.0347 ± 0.0061	0.0371 ± 0.0013

* Estándar de Ostión del NIST (Oyster Tissue SRM 1566b).

Anexo II. Límite de detección de los elementos analizados en tejido blando de *M. Californianus*.

METAL	LD ($\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco)
Ag	0.008
Cd	0.029
Cu	0.053
Zn	0.011
Hg	0.010

Anexo III. Mapa de uso de suelo y vegetación del Estado de Baja California (SAGARPA 2013).



Anexo IV. Concentración de metales pesados en el tejido del mejillón *M. californianus* en $\mu\text{g.g}^{-1}$ peso húmedo.

2007					
Localidad	Ag	Cd	Cu	Hg	Zn
Rosarito	7.62×10^{-2}	0.334	0.850	9.16×10^{-3}	15.242
Bajamar	2.86×10^{-2}	0.557	0.816	8.95×10^{-3}	21.091
Ensenada	1.92×10^{-2}	0.234	0.970	5.77×10^{-3}	19.920
Eréndira	9.75×10^{-3}	1.639	1.218	2.67×10^{-3}	13.189
San Quintín	1.20×10^{-2}	1.021	0.975	6.82×10^{-3}	17.147
Punta Baja	1.11×10^{-2}	1.105	0.866	6.84×10^{-3}	14.667
Los Ojitos	4.70×10^{-3}	0.549	0.846	5.00×10^{-3}	20.106
Playa Esmeralda	5.85×10^{-3}	0.627	0.775	6.55×10^{-3}	17.036
2008					
Bajamar	1.87×10^{-2}	1.317	0.931	12.4×10^{-3}	19.099
Ensenada	1.48×10^{-2}	0.409	0.965	8.11×10^{-3}	22.696
Eréndira	7.32×10^{-3}	1.717	1.066	3.51×10^{-3}	18.303
San Quintín	9.13×10^{-3}	1.826	1.143	6.79×10^{-3}	17.428
Punta Baja	8.83×10^{-3}	1.934	0.985	9.14×10^{-3}	23.603
Los Ojitos	5.32×10^{-3}	1.647	0.724	2.15×10^{-3}	14.182
Playa Esmeralda	6.90×10^{-3}	1.200	0.911	5.64×10^{-3}	19.016
2010					
Rosarito	2.05×10^{-2}	0.285	0.970	1.99×10^{-2}	18.958
Bajamar	1.91×10^{-2}	1.263	0.780	2.17×10^{-2}	14.493
Ensenada	2.38×10^{-2}	0.127	1.067	1.17×10^{-2}	20.353
Eréndira	1.36×10^{-2}	1.514	0.915	5.54×10^{-3}	22.300
San Quintín	1.07×10^{-2}	0.804	1.303	1.27×10^{-2}	22.770
Punta Baja	7.98×10^{-3}	0.965	1.181	1.04×10^{-2}	19.467
Los Ojitos	8.05×10^{-3}	1.095	0.763	3.54×10^{-3}	14.805
Playa Esmeralda	7.48×10^{-3}	0.905	0.901	4.13×10^{-3}	22.258