

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

Facultad de Ciencias Marinas

**“Uso del mejillón *Mytilus californianus* como bioindicador de metales
pesados en la costa noroccidental de Baja California”**

TESIS

Que para obtener el título de

Oceanólogo

Presenta

Juan Carlos Pérez Rodríguez

Ensenada, Baja California a Diciembre, 2011

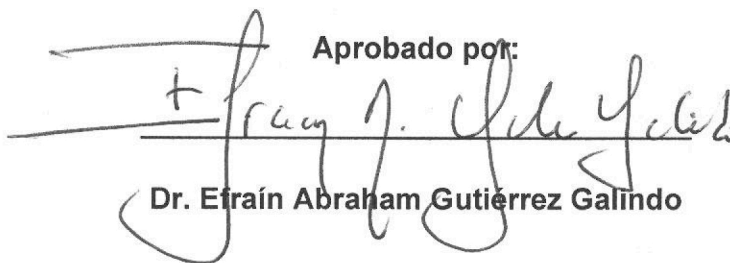
“Uso del mejillón Mytilus californianus como bioindicador de metales pesados en la costa noroccidental de Baja California”

T E S I S

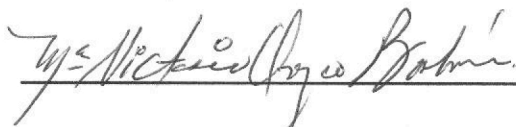
QUE PRESENTA:

Juan Carlos Pérez Rodríguez

Aprobado por:



Dr. Efraín Abraham Gutiérrez Galindo



Dra. María Victoria Orozco Borbón



MC. Albino Muñoz Barbosa

Ensenada, Baja California a Diciembre, 2011

RESUMEN

El objetivo de este estudio es caracterizar la distribución espacial y la efectividad del mejillón *Mytilus californianus* como bioindicador de los metales pesados Al, Cd, Cu, Fe, Mn y Zn en la costa noroccidental de Baja California. Para este propósito durante el 4 al 8 de junio del 2008 se recolectaron mejillones en siete estaciones distribuidas desde la frontera México - E.U.A., hasta la reserva de la biosfera de San Sebastián Vizcaíno B.C.S. Las localidades muestreo de norte a sur fueron: Bajamar, Bahía Todos Santos Ensenada, Eréndira, Bahía San Quintín, Punta Baja, Bahía San Sebastián Vizcaíno (Los Ojitos y Playa Esmeralda). Para el análisis químico se obtuvieron tres réplicas integradas por 15 organismos, se disectaron separando la gónada y el músculo, para posteriormente llevar a cabo la digestión y se cuantificó el elemento mediante espectrofotometría de absorción atómica. Los resultados indican que San Quintín presenta máximas concentraciones de Al, Cu, Fe, Mn y Zn ($133.1 \mu\text{g g}^{-1}$, $6.8 \mu\text{g g}^{-1}$, $181.9 \mu\text{g g}^{-1}$, $4.6 \mu\text{g g}^{-1}$ y $77.0 \mu\text{g g}^{-1}$; en peso seco). En Cd la máxima concentración se presentó en Eréndira ($16.6 \mu\text{g g}^{-1}$). El análisis de correlación entre la normalización por el índice de condición y la concentración del peso seco de Al, Cd, Cu, Fe, Mn y Zn en los mejillones presento los siguientes valores ($r=0.94$, $r=0.90$, $r=0.86$, $r=0.94$, $r=0.57$ y $r=0.57$; respectivamente). Las concentraciones de Cd en los organismos analizados son las únicas que exceden el límite máximo permisible (LMP) propuesto por la WHO y FDA de EUA en las siete estaciones estudiadas. Los resultados de este trabajo indican que el mejillón *Mytilus californianus* es muy buen indicador de Cd, Fe y Al, sin embargo, para el Cu, Mn y Zn no parece ser un muy buen indicador de la concentración de estos metales. Las máximas concentraciones de los elementos detectados en San Quintín, indican que puede ser debido al uso importante de fertilizantes agrícolas en cultivos comerciales de esa región.

Palabras clave: *Mytilus californianus*, metales pesados, costa noroccidental de Baja California.

Dedicatoria

Esta tesis la dedico a mis padres por su amor y el esfuerzo por darme la oportunidad de tener una carrera profesional

Rosalba y Juan Carlos

Esto no hubiera sido posible sin ustedes y gracias por su paciencia, siempre serán mi mejor ejemplo, los adoro.

A mi compañera de aventura y de mi vida **Coni** y al regalo que el amor y la vida nos dio, nuestro gran hijo **Eliel Nereo** quienes han sido mi gran motor y alegría, los adoro.

A mis hermanos con mi cariño

Paúl, Cinthya y Christopher

Que sin importar la distancia y el tiempo siempre estaré con ustedes apoyándolos y gracias por su apoyo incondicional

A mis abuelos **Consuelo y Francisco** siempre estarán en mi mente **Cruz y Conchita** que siempre creyeron en mí y me dieron fuerza para seguir

A mis tías **Tere, Mari y Vicky** que siempre están dispuestas a compartir su tiempo y alegría con su sobrino

A mis tíos **M. Luisa y Héctor** que me abrieron las puertas de su casa su tiempo y su comprensión en mis momentos de tristeza y alegría gracias

A la Familia **Rodríguez Hernández y Pérez Olvera**

Gracias por su apoyo

Agradecimiento

A la Universidad Autónoma de Baja California por los recursos financieros obtenidos a través de la 13 Convocatoria Interna de Proyectos de Investigación (Programa 0601/08).

Al Instituto de Investigaciones Oceanológicas por todas las facilidades proporcionadas en el transcurso de mi tesis.

Respetuosamente al Dr. Efraín Abraham Gutiérrez Galindo por haberme dado la oportunidad de colaborar en su proyecto de investigación por guiarme y alentarme en la investigación de la contaminación marina. Por sus consejos y asesorías durante mi tesis y por permitirme ser parte de su equipo de trabajo gracias.

Respetuosamente al los sinodales M.C. Albino Muñoz Barbosa por su amistad, respeto, confianza, apoyo, paciencia y enseñanza para mi superación profesional, por siempre tener la disponibilidad de evaluar y atender mis dudas.

Dra. María Victoria Orozco Borbón por sus comentarios en el proceso de mi obtención de grado como Oceanólogo.

Al Dr. Arturo Siqueiros por su apoyo técnico con el aparato de absorción atómica en el proceso de medición de muestras.

En las manos del Pacífico dejo mi esfuerzo, en la energía de sus olas mi aprendizaje, en sus aguas de calma mis problemas... y a menudo busco su brisa para poder continuar.

Que viaje me espera ahora, cuantas personas por conocer.

Que problemas soy ahogar en tu gran inmensidad.

Tus aguas no tienen tiempo y en ellas podemos descansar.

Que mas le pido al mar, si por el puedo respirar (Juan Carlos Pérez Rodríguez 2011).

A todos los que formaron parte de esta Tesis muchas gracias por todo su apoyo

Contenido

1. Introducción.	1
1.1Objetivos generales.	5
1.2Objetivos particulares.	5
1.3Hipótesis.	6
2. Materiales y Métodos.	6
2.1 Descripción del área de estudio.	6
2.2 Muestreo.	8
2.3 Disección.	10
2.4 Digestión y control de calidad.	10
2.5 Análisis instrumental.	11
2.6 Índice de condición.	11
2.7 Normalización por índice de condición.	11
2.8 Límite máximo permisible.	12
2.9 Análisis estadístico.	13
3 Resultados.	14
3.1 Índice de condición.	14
3.2 Metales.	15
3.2.1 Cadmio.	15
3.2.2 Cobre.	20
3.2.3 Zinc.	25
3.2.4 Manganeso.	30
3.2.5 Hierro.	33
3.2.6 Aluminio.	36
4 Discusión.	39
5 Conclusiones.	46
6 Literatura Citada.	48

Tabla

Tabla I. Análisis del material de referencia Oyster Tissue 1566b, certificado por Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) de los Estados Unidos.

Lista de Figuras

1. Área de estudio y localidades de recolecta de mejillones *Mytilus californianus* de la costa noroccidental de Baja California, México.
2. Variación espacial del índice de condición IC (gr/cm^3) de *M. californianus*. Cada punto representa la media de 3 replicas de 15 organismos y las barras verticales representan ± 1 desviación estándar.
3. Variación espacial de la concentración de Cd en *M. californianus*. Cada punto representa la media de 3 réplicas de 15 organismos y las barras verticales representan ± 1 desviación estándar.
4. Distribución espacial de Cd normalizada por el índice de condición. Cada punto representa la media de tres réplicas de 15 organismos.
5. Análisis de correlación entre la normalización por el índice de condición y la concentración de Cd en peso seco.
6. Razón Concentración del Límite Máximo Permisible (RCLMP) WHO (World Health Organization) del Cd en el área estudiada.
7. Razón Concentración del Límite Máximo Permisible (RCLMP) FDA (Foods and Drugs Administration, EUA) de Cd en el área estudiada.
8. Variación espacial de la concentración de Cu en *M. californianus*. Cada punto representa la media de 3 réplicas de 15 organismos y las barras verticales representan ± 1 desviación estándar.
9. Distribución espacial de Cu normalizada por el índice de condición. Cada punto representa la media de tres réplicas de 15 organismos.
10. Análisis de correlación entre la normalización por el índice de condición y la concentración de Cu en peso seco.
11. Razón Concentración del Límite Máximo Permisible (RCLMP) WHO (World Health Organization) del Cu en el área estudiada.
12. Razón Concentración del Límite Máximo Permisible (RCLMP) FDA, (Foods and Drugs Administration, EUA) de Cu en el área estudiada.
13. Variación espacial de la concentración de Zn en *M. californianus*. Cada punto representa la media de 3 réplicas de 15 organismos y las barras verticales representan ± 1 desviación estándar.

14. Distribución espacial de Zn normalizada por el índice de condición. Cada punto representa la media de tres réplicas de 15 organismos.
15. Análisis de correlación entre la normalización por el índice de condición y la concentración de Zn en peso seco.
16. Razón Concentración del Límite Máximo Permisible (RCLMP) WHO (World Health Organization) del Zn en el área estudiada.
17. Razón Concentración del Límite Máximo Permisible (RCLMP) FDA, (Foods and Drugs Administration, EUA) de Zn en el área estudiada.
18. Variación espacial de la concentración de Mn en *M. californianus*. Cada punto representa la media de 3 réplicas de 15 organismos y las barras verticales representan ± 1 desviación estándar.
19. Distribución espacial de Mn normalizada por el índice de condición. Cada punto representa la media de tres réplicas de 15 organismos.
20. Análisis de correlación entre la normalización por el índice de condición y la concentración de Mn en peso seco.
21. Variación espacial de la concentración de Fe en *M. californianus*. Cada punto representa la media de 3 réplicas de 15 organismos y las barras verticales representan ± 1 desviación estándar.
22. Distribución espacial de Fe normalizada por el índice de condición. Cada punto representa la media de tres réplicas de 15 organismos.
23. Análisis de correlación entre la normalización por el índice de condición y la concentración de Fe en peso seco.
24. Variación espacial de la concentración de Al en *M. californianus*. Cada punto representa la media de 3 réplicas de 15 organismos y las barras verticales representan ± 1 desviación estándar.
25. Distribución espacial de Al normalizada por el índice de condición. Cada punto representa la media de tres réplicas de 15 organismos.
26. Análisis de correlación entre la normalización por el índice de condición y la concentración de Al en peso seco.

1. Introducción

Las zonas litorales constituyen grandes recursos económicos y ecológicos, que atraen actividades industriales y recreativas, lo que a su vez provoca crecimiento demográfico. Las aglomeraciones urbanas crecen continuamente, incrementando la competición por los limitados recursos, la contaminación, la destrucción del hábitat de los diferentes organismos que ahí viven y la erosión del litoral.

Cada año grandes cantidades de metales pesados potencialmente tóxicos son introducidos al medio marino a partir de fuentes antropogénicas y naturales. De manera particular, el aumento de la actividad industrial ha generado como subproducto una gran cantidad de metales pesados que han sido descargados al ambiente marino a escalas tan importantes que afectan los ciclos naturales de los elementos (Garrels et al, 1975). Se ha considerado que en algunos casos la movilización antropogénica de los metales pesados puede ser tan importante y aún exceder la movilización natural.

La densa población y crecimiento demográfico asociados a la acelerada urbanización e industrialización de la zona fronteriza, representan un riesgo potencial de contaminación antropogénica por metales pesados en el ecosistema costero de esta región. En el área costera, a ambos lados de la frontera de California, Estados Unidos–Baja California, México, se han identificado diversas fuentes de contaminación, las cuales incluyen: descargas de agua residuales (domésticas tratadas e industriales), escurrimientos de agua de tormenta de zonas altamente urbanizadas, dragado de materiales en puertos, aportes vía atmósfera, disposición de residuos peligrosos, descargas

de agua utilizadas en el enfriamiento de turbinas de plantas termoeléctricas y astilleros, entre otras (Nishikawa et al, 1988; Schiff, 2000; Steinberg y Stein, 2004).

En los sistemas costeros las descargas de aguas residuales domésticas tratadas son una fuente importante de contaminación por metales (Schiff, 2000, Steinberg y Stein, 2004). En el sur de California, EUA, la plantas municipales de tratamiento de aguas residuales domésticas durante el 2002 descargaron a la zona costera un volumen combinado de $1,426 \times 10^9$ L, con un flujo de $3,906 \times 10^6$ L/d y una emisión de 51, 2.5, 0.19, 0.02, 2.2 y 6.9 toneladas métricas de Cu, Pb, Cd, Hg, Cr y Se, respectivamente (Steinberg y Sten, 2004). Investigaciones realizadas en el sur de California, EUA, estiman que el 50% de esta región esta enriquecida antropogénicamente por Cd, Cr, Cu, Pb, Ag, Zn y Hg (Schiff y Gossett, 1998). En la costa noroccidental de Baja California, la planta municipal de tratamiento de aguas residuales domésticas de Punta Bandera (Tijuana) libera a cielo abierto y sobre la línea de costa un flujo de 130×10^6 L/d de desechos líquidos y una cantidad aproximada de 6000 t de sólidos suspendidos. Por otro lado, las plantas municipales de tratamiento de aguas residuales domésticas El Naranjo y el Gallo ubicadas en Ensenada tienen un flujo de 316 y 93 L/s sobre la línea de costa (Pérez-Morga, 2004).

Para evaluar el impacto ambiental que las 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 y Flegal, 1991, 1996, Segovia-Zavala et al, 1998, Delgadillo et al, 2001), en sedimentos (Gutiérrez-Galindo et al, 1994, 2007, Muñoz-Barbosa et al, 2004) y en organismos

(Gutiérrez-Galindo et al, 1994, 2007, Muñoz-Barbosa, 2000). En general, se ha encontrado que las distribuciones espaciales de Ag y Pb en la costa noroccidental de Baja California se encuentran fuertemente ligadas a las actividades del hombre y presentan concentraciones altas en aguas, sedimentos y organismos en la frontera Baja California, México-California, EUA.

No obstante que en algunas zonas tienen un origen estrictamente antropogénico, los metales pesados forman parte de los elementos constituyentes del agua de mar de manera natural y pueden originarse por procesos como el vulcanismo, hidrotermalismo y erosión de las rocas. Durante su ciclo biogeoquímico, los metales pesados de origen natural se interrelacionan con los producidos por procesos antropogénicos a través de los desechos y material sedimentario proveniente de las actividades industriales. Este último, dificulta la discriminación entre las fracciones natural y antropogénica cuando se hacen estudios de metales en sedimentos.

Diversos estudios indican que para evaluar temporal y espacialmente la contaminación por metales pesados en los ambientes costeros, se requiere realizar análisis de agua (Sañudo-Wilhelmy and Flegal, 1991). Sin embargo, el análisis de agua es caro, laborioso y proporciona solo estimaciones instantáneas de las concentraciones de los metales en el medio ambiente (Phillips, 1977). Por otro lado, una fracción importante de los metales pesados introducidos a los océanos tiene un origen natural y precipitan al fondo marino también por medio de procesos sedimentarios naturales (Föstner and Wittmann, 1981; Muñoz-Barbosa, et al, 2004). Debido a esto, la evaluación de

la contaminación marina usando los sedimentos se complica, pues se tiene que determinar qué fracción del metal corresponde a aportes naturales y qué fracción es debida a procesos antropogénicos. Como resultado de lo anterior, la utilización de bioindicadores biológicos parece ser más atractiva, ya que organismos como los mejillones no solo concentran metales del agua (lo que facilita su análisis) sino que representan un valor integrado con respecto al tiempo de la concentración de los metales en cada localidad estudiada.

Desde hace varias décadas se ha propuesto el uso de mejillones del género *Mytilus* sp. Como indicadores biológicos cuantitativos de la contaminación por metales pesados en el medio marino (Goldberg, 1975, Phillips, 1980, 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 a 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 biovigilantes de las variaciones espaciales y temporales de los metales pesados, también se han realizado investigaciones para conocer los factores o procesos que pueden afectar la variabilidad en la concentración de los elementos en estos organismos. La acumulación de metales por organismos es un proceso complejo, gobernado por una variedad de factores externos e internos. La talla (Latouche y Mix, 1982), la tasas de filtración (Boyden, 1977), la época del año (Ouellette, 1981), los ciclos de desove que afectan la condición y peso de los organismos (Loble y Wright, 1982, Marigomez e Ireland, 1990), así como la biodisponibilidad del

metal (Phillips, 1976) pueden ser importantes fuentes de variación de los contenidos de metales pesados en el organismo.

En base a los antecedentes de estudios citados anteriormente para esta región en general, se propone la hipótesis de que los metales asociados a procesos antropogénicos presentarán distribuciones espaciales relacionadas a zonas densamente pobladas o industrializadas, mientras que los metales no asociados a procesos antropogénicos presentarán distribuciones diferentes y/o relacionadas con el proceso natural correspondiente.

1.1 Objetivo general

Determinar la distribución espacial de metales pesados utilizando ***Mytilus californianus*** como bioindicador y evaluar si está influenciada por procesos antropogénicos, naturales o una combinación de ambos, en la costa noroccidental de Baja California.

1.2 Objetivos particulares

Caracterizar las concentraciones de Al, Cd, Cu, Fe, Mn y Zn en siete localidades de la costa noroccidental de Baja California y determinar su distribución espacial de los elementos normalizada por el índice de condición.

Estimar si las concentraciones de metales pesados encontradas en el mejillón está establecidos dentro de los límites máximos permitidos por las autoridades

sanitarias internacionales y no representan un riesgo para su comercialización y consumo humano.

Ampliar la base de datos de la Universidad Autónoma de Baja California sobre la contaminación por metales pesados en tejidos de bioindicadores de las costas del Estado de Baja California.

1.3 Hipótesis

En este estudio, se espera que los metales asociados con procesos antropogénicos presenten un gradiente norte-sur, debido a una mayor densidad poblacional y la actividad industrial de las ciudades de Tijuana y San Diego con excepción de San Quintín que es una zona que durante los últimos diez años su actividad productiva como su demografía se ha incrementado. La intensa actividad agrícola que se desarrolla en esta zona, asociada con el uso masivo de fertilizantes, escurrimientos y erosión del suelo, podría tener repercusiones en la concentración de los metales pesados estudiados en organismos del medio ambiente costero adyacente, por lo tanto, se espera encontrar distribuciones espaciales de estos elementos diferentes en la zona estudiada.

2. Metodología

2.1 Descripción del área de estudio

El área de estudio comprende la costa occidental de Baja California, desde la frontera México-Estados Unidos hasta la Bahía de Sebastián Vizcaíno. Parte de esta área se encuentra en la porción sur de la región conocida como la Cuenca del Sur de California (CSC), la cual incluye un área aproximada de

78.000 km². La CSC esta 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 (Mearns, 1973, Muñoz-Barbosa et al, 2004) Esta zona costera en particular, ha sufrido un cambio notorio en los últimos 100 años producto de las inadecuadas y continuas descargas de aguas residuales domésticas e industriales (Dailey et al, 1993).

En esta área, las surgencias se presentan durante todo el año y las más intensas ocurren de abril a julio. Las aguas provienen de profundidades inferiores a los 100 metros y la extensión hacia el mar de la estructura horizontal superficial típica de surgencias se observa hasta 50 km mar adentro, aproximadamente (Gómez, 1983, Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa, 2003). La hidrodinámica del área es compleja, con un patrón de corrientes dominado por la Corriente de California que transporta agua de norte a sur (Lynn et al, 1982). El lecho marino esta formado principalmente por arena y sedimentos lodosos, y sobre la plataforma continental predominan los sedimentos arenosos (Dailey et al, 1993). Este medio ambiente oceánico es afectado, cada 10 años aproximadamente, por los eventos del niño (normalidad tibia) y la niña (normalidad fría).

La (CSC) es un ecosistema rico en organismos con cerca de 5000 especies de invertebrados, 480 especies de peces y 195 especies de aves (Dailey et al, 1993). El clima de la región es mediterráneo con veranos secos y cálidos e inviernos húmedos y fríos (Carlucci et al, 1986). La precipitación pluvial es escasa y los vientos dominantes provienen del noroeste generando eventos de surgencia. Los mayores aportes de agua dulce a la zona costera son las

descargas de aguas residuales de las metrópolis de San Diego y Tijuana (Segovia-Zavala 1998, en Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa, 2003)

2.1 Muestreo

Para la realización de este estudio se recolectaron mejillones *Mytilus californianus* del 4 al 8 de junio del 2008 en ocho localidades distribuidas a lo largo de 600 km de costa, desde la zona fronteriza Baja California, México-California, Estados Unidos hasta la Bahía Sebastián Vizcaíno al sur de la península (Fig. 1). Las localidades de norte a sur fueron: Bajamar, Bahía Todos Santos Ensenada, Eréndira, Bahía San Quintín, Punta Baja, Bahía Sebastián Vizcaíno (Los Ojitos y Playa Esmeralda). En cada una de las localidades se obtuvieron 50 organismos. Con la finalidad de minimizar la variación en la concentración de metales pesados debida a la talla y al tiempo de exposición, se recolectaron organismos de un mismo manto, de una talla similar (40-60 mm), y a un mismo nivel de marea (Coleman, 1980, Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa, 2003). Inmediatamente después de la recolecta los organismos se transfirieron a bolsas de polietileno previamente lavadas con agua deionizada enseguida se colocaron en hieleras y se transportaron al laboratorio donde fueron congeladas a -20°C para su análisis posterior.

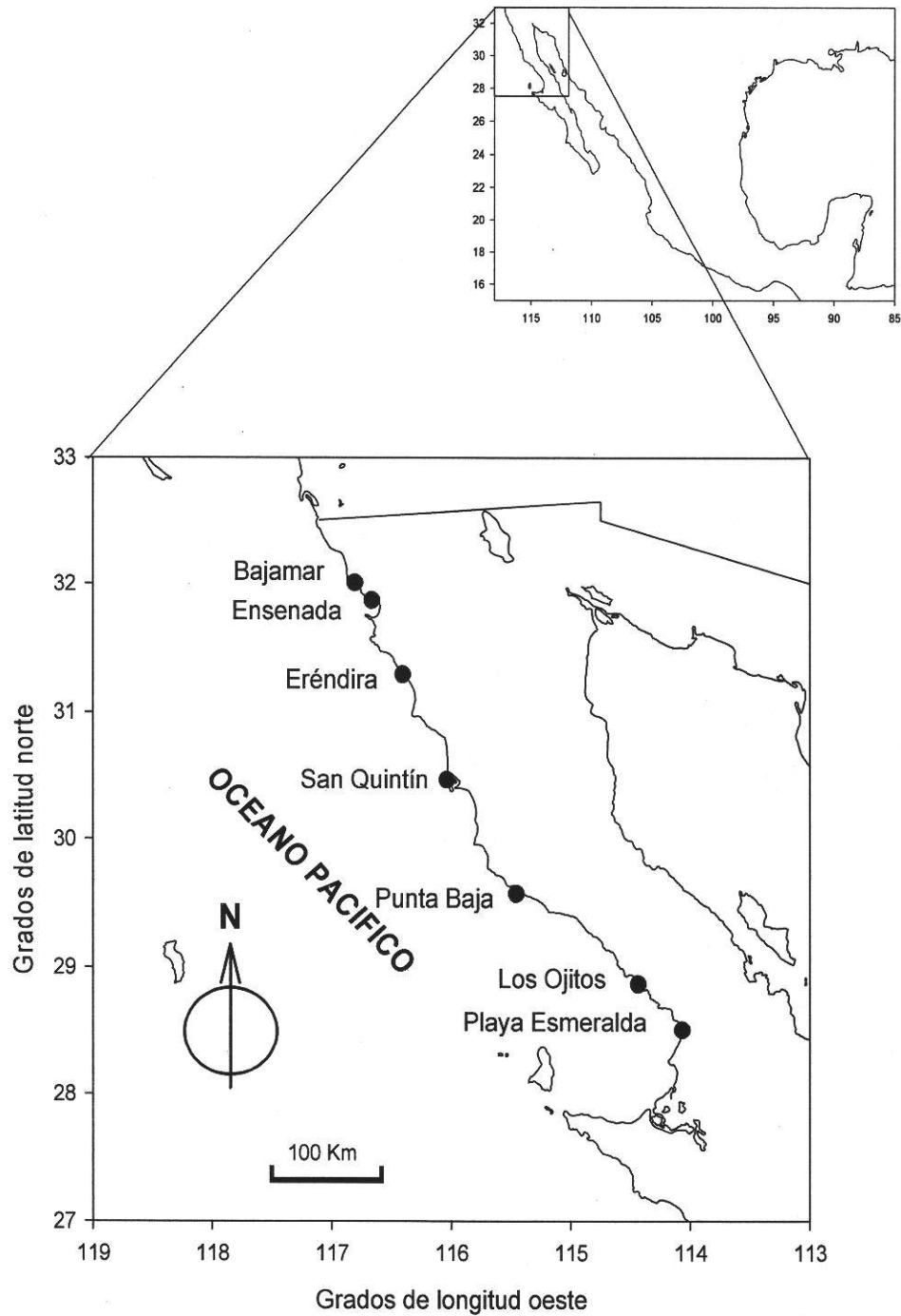


Fig. 1 Área de estudio y localidades de recolecta de mejillones *Mytilus californianus* de la costa noroccidental de Baja California, México.

2.3 Disección

Se obtuvieron tres réplicas integradas por 15 organismos cada una, con la finalidad de reducir la variación individual de la concentración de los metales pesados (Stephenson et al, 1979). Los organismos se descongelaron, se lavaron con agua deionizada para remover arena y epibiota y se midieron (largo, ancho y alto). No se separaron por sexo porque la diferencia de concentración de algunos metales debidos al sexo no son significativas (Latouche y Mix, 1982). Utilizando un bisturí, los organismos se abrieron y disectaron separando la gónada y el músculo. Las gónadas se separaron con el objetivo de minimizar las variaciones estacionales al ciclo reproductivo del organismo (Oullette, 1981). El músculo disectado de cada uno de los organismos fue transferido a un frasco de plástico de boca ancha de 250 mL donde se registró su peso individualmente. Al final, el tejido de cada una de las réplicas fue homogeneizado con la ayuda de un homogeneizador Virtis 45, equipado con navajas de titanio. El tejido homogenizado de cada una de las réplicas se congeló hasta su posterior análisis.

2.4 Digestión y control de calidad

Se tomó una alícuota (~5.0 g peso húmedo) del tejido homogeneizado de cada una de las réplicas y se colocó en un vaso de precipitado de 25 mL al cual se le adicionaron 5 mL de HNO_3 grado metal traza al 70%, El vaso de precipitado se cubrió con un vidrio de reloj y se dejó a temperatura ambiente durante toda la noche. A la mañana siguiente, la muestra fue calentada a 50° C durante dos horas aproximadamente al término de las cuales se aumentó la temperatura para mantener en reflujo por cuatro horas más. Posteriormente, la muestra fue

evaporada lentamente hasta que el residuo estuvo ligeramente húmedo. Más tarde se enfriaron, se les adicionaron 20 mL HNO_3 al 1% y se almacenaron en tubos de centrifuga de 50 mL para evaluar la calidad de la técnica analítica, (Tabla 1) por cada 10 muestras se analizaron blancos de procedimiento y un estándar de referencia certificado (NIST Oyster tissue 1566^a o CRM 2976). Para determinar el porcentaje de humedad de las muestras, el tejido húmedo se secó en una estufa de convección a 70° C por 72 horas.

2.5 Análisis instrumental

La concentración Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn se determinó mediante la técnica de flama aire-acetileno usando un espectrofotómetro de absorción atómica marca Varían modelo SpectrAA 220.

2.6 Índice de Condición

El Índice de condición se calculó usando la expresión propuesta por Lobel et al. (1991)

$$\text{IC} = (\text{Peso seco de tejido blando} \times \text{Peso húmedo}) / \text{Volumen} = \text{g} / \text{cm}^3$$

2.7 Normalización por 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 Fisher (1983)

$$\text{NORM} = [\text{CoMtb}] (\mu\text{g/g}) \times \text{IC} (\text{g/cm}^3) = \mu\text{g/cm}^3$$

Donde:

NORM= Normalización por el índice de condición

CoMtb= Concentración del metal en tejido blando en peso seco

IC= Índice de Condición

2.8 Razón Concentración-Límite(s) Máximo(s) Permisible(s) (RCLMP)

La RCLMP se calculó mediante la siguiente expresión:

$$\text{RCLMP} = ([C \text{ } \mu\text{g/g}] / \text{LMP. } (\mu\text{g/g})) = \mu\text{g/g}$$

Donde:

RCLMP= Razón Concentración-Límite Máximo Permisible (RCLMP)

[C]= Concentración del metal (peso seco)

LMP= Límite Máximo Permisible propuesto por la WHO 1982, (World Health Organization) o la FDA 2001 (Foods and Drugs Administration), según se indique (peso seco).

Una RCLMP < 1, indica que la concentración del metal en la localidad examinada no excede lo permitido por la WHO o la FDA, según sea el LMP que se use.

Una RCLMP ≥ 1, indica que la concentración del metal en la localidad examinada excede lo permitido por la WHO o la FDA, según sea el LMP que se use.

Una RCLMP = 1, está en el límite permitido por la WHO o la FDA, según sea el LMP que se use.

2.9 Análisis estadístico

Se llevo a cabo la correlación producto-momento de Pearson entre la concentración de peso seco de los metales en mejillones y la concentración normalizada por el índice de condición. Un coeficiente de correlación significativo, indica que la normalización con respecto al índice de condición no elimina una cantidad considerable de variabilidad, esto indica que los factores externos no afectan de manera importante 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. Un coeficiente de correlación no significativo, indica que la normalización eliminó una cantidad de variabilidad suficiente como para que las variabilidades de las concentraciones cruda y normalizada difieran considerablemente. Esto indica que factores ajenos a la concentración del metal en el medio intervienen de manera determinante en la variabilidad de la concentración de ese metal en el mejillón, lo que a su vez sugiere que el organismo no es un buen biomonitor de ese metal en el medio ambiente.

Para detectar diferencias estadísticamente significativas entre lugares de muestreo en las variaciones espaciales, se usó la prueba paramétrica de análisis de varianza (ANOVA), seguida de la prueba a posteriori Tukey. Previamente, para cubrir 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

Log₁₀. Todas las variables cumplieron con las pruebas de homogeneidad de varianzas y normalidad.

3. RESULTADOS

Tabla I. Análisis del material de referencia Oyster Tissue 1566b, certificado por Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) de los Estados Unidos.

	Medido*	Certificado*
Al	171.3 ± 10.2	197.2 ± 6.0
Cd	2.25 ± 0.14	2.48 ± 0.08
Cu	63.6 ± 4.1	71.6 ± 1.6
Fe	185.5 ± 15.3	205.8 ± 6.8
Mn	16.9 ± 1.1	18.5 ± .02

*Media ± intervalo de confianza al 95%

3.1 Índice de Condición

La distribución espacial del índice de condición presenta su valor máximo en Los Ojitos (0.0383 gr cm⁻³) y el mínimo en Punta Baja (0.0216 gr cm⁻³) (Fig. 2). En las demás estaciones no existe mucha variabilidad en los valores registrados. El valor máximo IC en Los Ojitos presentó la más alta variabilidad entre sus réplicas (desviación estándar = 0.0148).

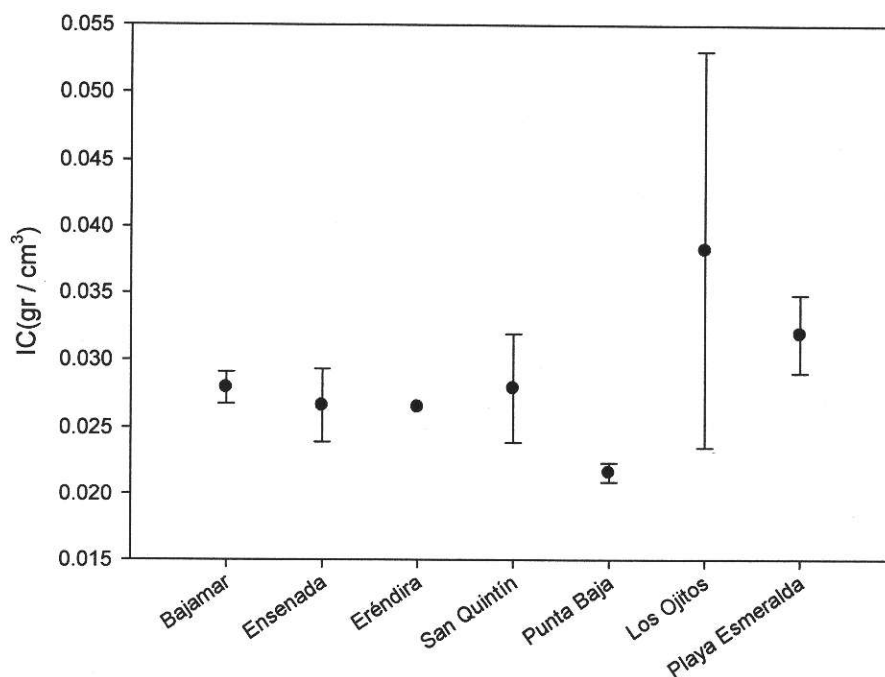


Fig. 2. Variación espacial del índice de condición IC (gr/cm^3) de *M. californianus*. Cada punto representa la media de 3 replicas de 15 organismos y las barras verticales representan ± 1 desviación estándar.

3.2 Metales

3.2.1 Cadmio

La distribución espacial del cadmio presenta dos regiones: una región norte (Bajamar y Ensenada) con concentraciones significativamente bajas ($p < 0.01$) y otra región centro-sur (de Eréndira a Playa Esmeralda) con concentraciones significativamente altas ($p < 0.01$) (Fig. 3). Las más altas concentraciones se presentaron en la región central del área de estudio en Eréndira y los Ojitos ($16.6 \mu\text{g g}^{-1}$ y $14.9 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente). Las concentraciones más bajas se encontraron en el norte (Bajamar y Ensenada ($6.7 \mu\text{g g}^{-1}$ y $1.9 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente).

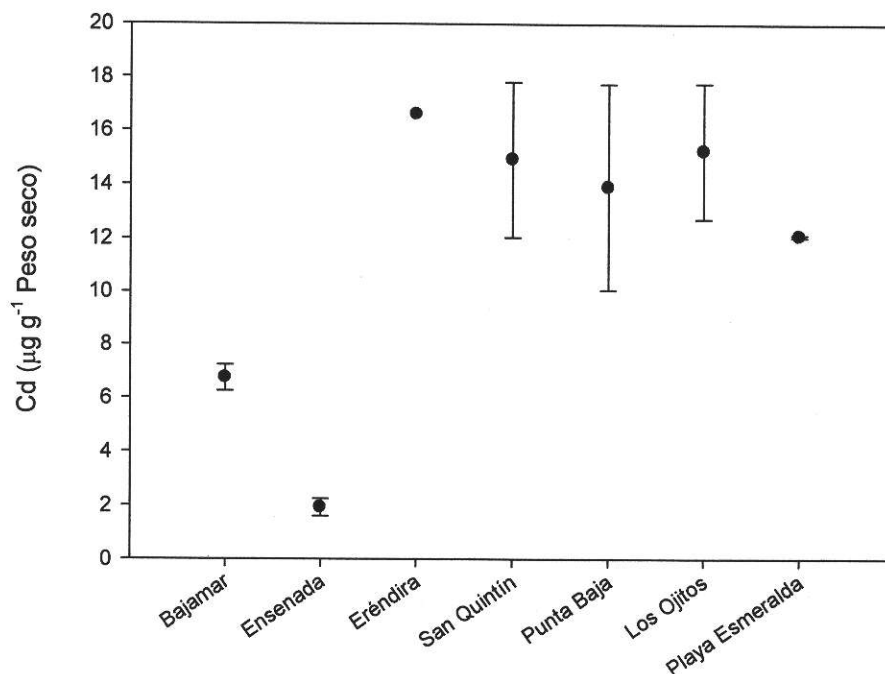


Fig. 3. Variación espacial de la concentración de Cd en *M. californianus*. Cada punto representa la media de 3 réplicas de 15 organismos y las barras verticales representan ± 1 desviación estándar

La distribución espacial de la concentración de Cd normalizada por el índice de condición es parecida a la concentración sin normalizar (Fig. 4). La concentración sin normalizar muestra dos regiones en el área de estudio: una con valores bajos en el norte y otra con valores altos en el centro-sur. El valor máximo de la normalización de Cd se encontró en Eréndira y Los Ojitos en el sur del área de estudio ($0.44 \mu\text{g cm}^{-3}$ y $.58 \mu\text{g cm}^{-3}$ respectivamente) y el mínimo en el norte Ensenada ($0.051 \mu\text{g cm}^{-3}$).

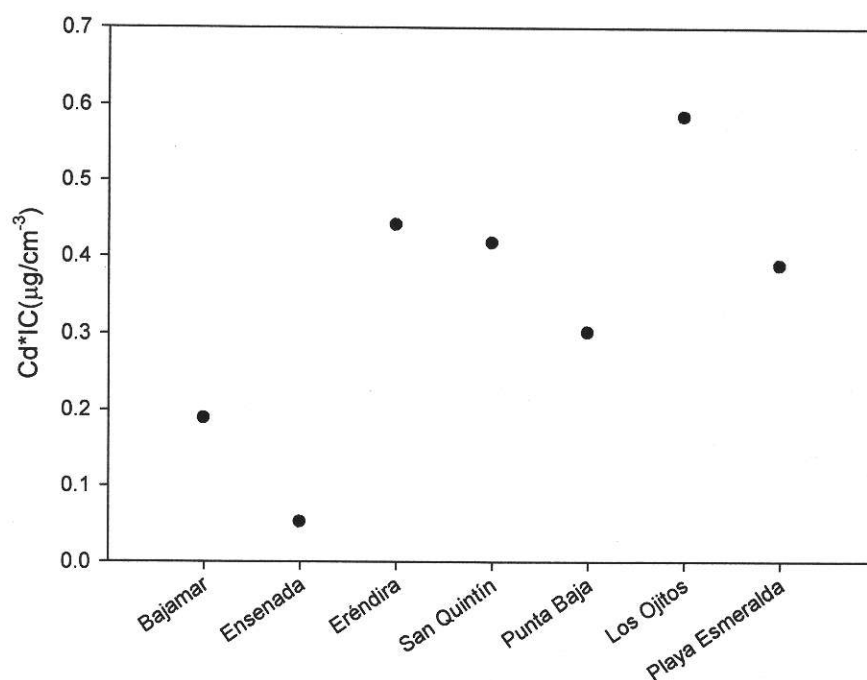


Fig. 4. Distribución espacial de Cd normalizada por el índice de condición. Cada punto representa la media de tres réplicas de 15 organismos

La correlación entre la concentración de Cd en *M. californianus* y la concentración normalizada por el índice de condición es significativa (Fig. 5) ($p < 0.05$; $r = 0.90$). Esto indica que la variabilidad retirada por la normalización no afecta la distribución espacial de Cd y que esta variabilidad es debida a la concentración de Cd en el ambiente.

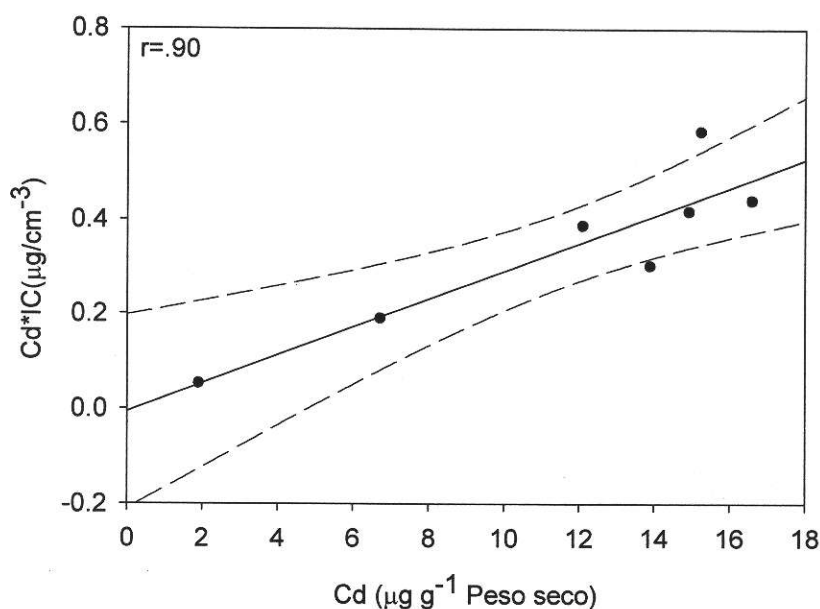


Fig. 5. Análisis de correlación entre la normalización por el índice de condición y la concentración de Cd en peso seco.

Se encontró que los valores de la RCLMP WHO de Cd, son mayores a 1 en 6 estaciones estudiadas, a excepción de Ensenada (Fig. 6). En ambas distribuciones espaciales de la concentración de Cd en *M. californianus* y la concentración de Cd normalizada por el índice de condición, se puede observar que el área de estudio se divide en dos grandes regiones: una en el norte (Bajamar y Ensenada), donde las concentraciones presentan un valor menor a 4 del límite máximo permitido (LMP) establecido por WHO; y otra en el sur (de Eréndira a Playa Esmeralda), donde las concentraciones de Cd exceden por valores de 4 a 8, el LMP establecido por WHO. Se observó una tendencia de aumento de las concentraciones de Cd de sur a norte, presentando los máximos valores en Eréndira, San Quintín y Los Ojitos (8.3, 7.4 y 7.7 respectivamente). El valor de Cd en la zona centro del área de estudio es ocho

veces más alto a lo permitido por la WHO, (Fig. 6). En Ensenada, se presenta la más baja concentración de Cd (0.96).

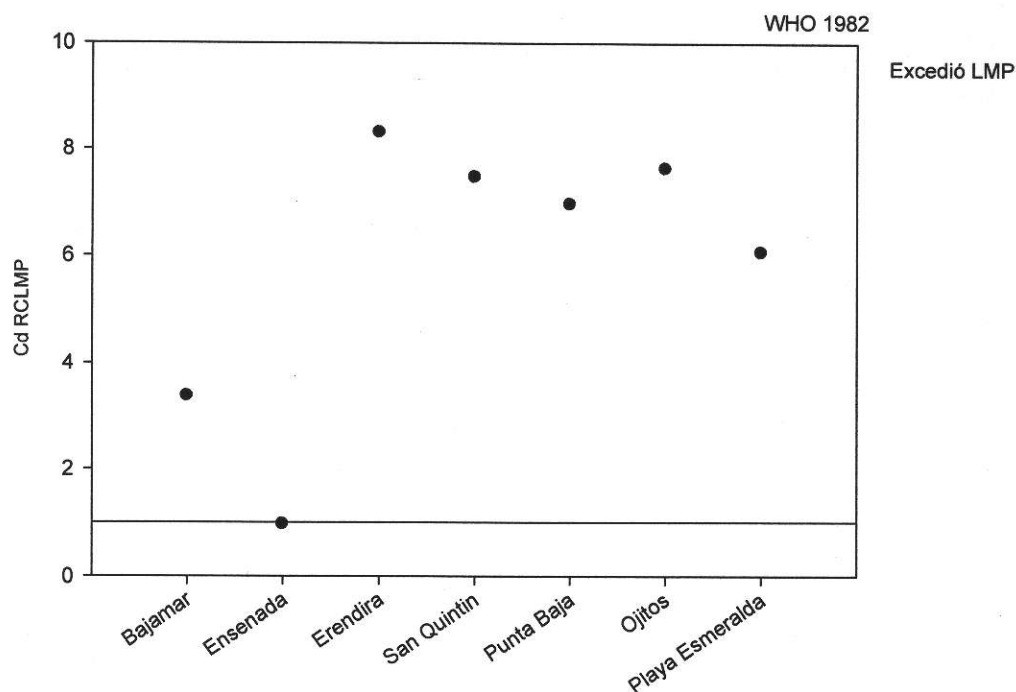


Fig. 6. Razón Concentración del Límite Máximo Permisible (RCLMP) WHO (World Health Organization) del Cd en el área estudiada.

Por otra parte, el valor máximo de la RCLMP de Cd se encuentra en el centro del área de estudio (Eréndira) y es 86 veces lo permitido por la FDA, mientras que el valor mínimo de Cd (9.7) se presentó en Ensenada (Fig. 7). En este caso nuevamente se observan dos regiones: una con valores relativamente bajos en el norte y otra con valores relativamente altos en el sur.

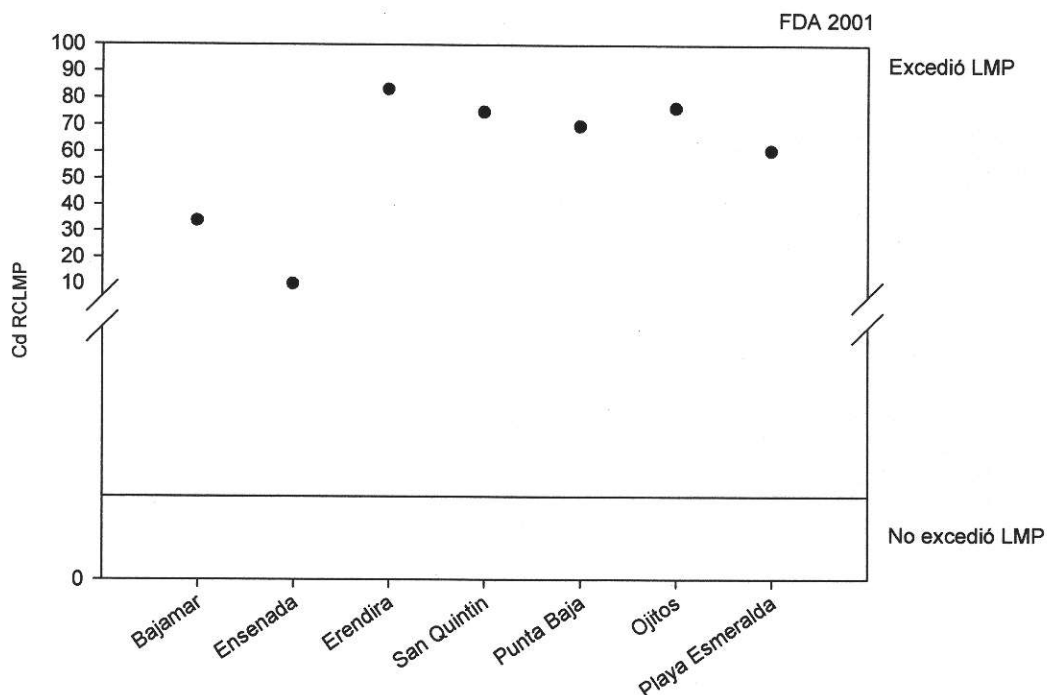


Fig. 7 Razón Concentración del Límite Máximo Permisible (RCLMP) FDA, (Foods and Drugs Administration, EUA) de Cd en el área estudiada.

3.2.3 Cobre

Con excepción de Punta Baja, la concentración de Cu en San Quintín ($6.8 \mu\text{g g}^{-1}$) es significativamente mayor ($p < 0.01$) a las encontradas en todas las demás localidades (Fig. 8). Como una característica importante se debe destacar que hacia el norte y hacia el sur de San Quintín las concentraciones de Cu presentan una tendencia a la disminución. Por su parte, Los Ojitos, en el extremo sur del área de estudio, presentó una concentración ($2.3 \mu\text{g g}^{-1}$) significativamente menor ($p < 0.01$) a todas las demás estaciones.

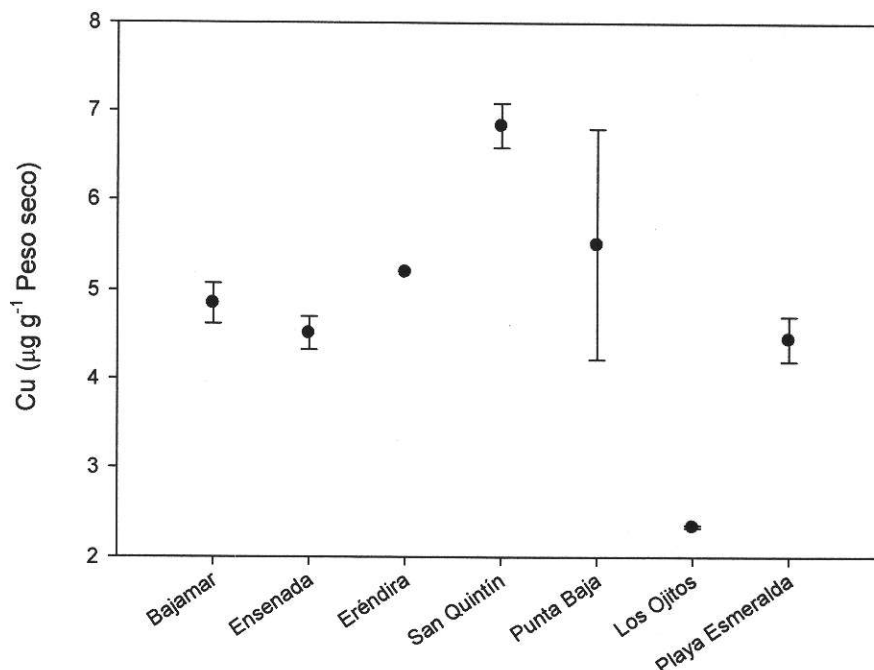


Fig. 8 Variación espacial de la concentración de Cu en *M. californianus*. Cada punto representa la media de 3 réplicas de 15 organismos y las barras verticales representan ± 1 desviación estándar.

Al igual que en el caso del Cd, la distribución espacial de la concentración de Cu normalizada por el índice de condición es muy parecida a la concentración sin normalizar (Fig. 9). El valor más alto de las concentraciones de Cu normalizadas se presentó en San Quintín ($0.19 \mu\text{g cm}^{-3}$) y el mínimo en Los Ojitos ($0.09 \mu\text{g cm}^{-3}$). De la misma forma que en la distribución espacial de la concentración de Cu en *M. californianus*, las concentraciones normalizadas por el índice de condición disminuyen hacia el norte y hacia el sur de San Quintín.

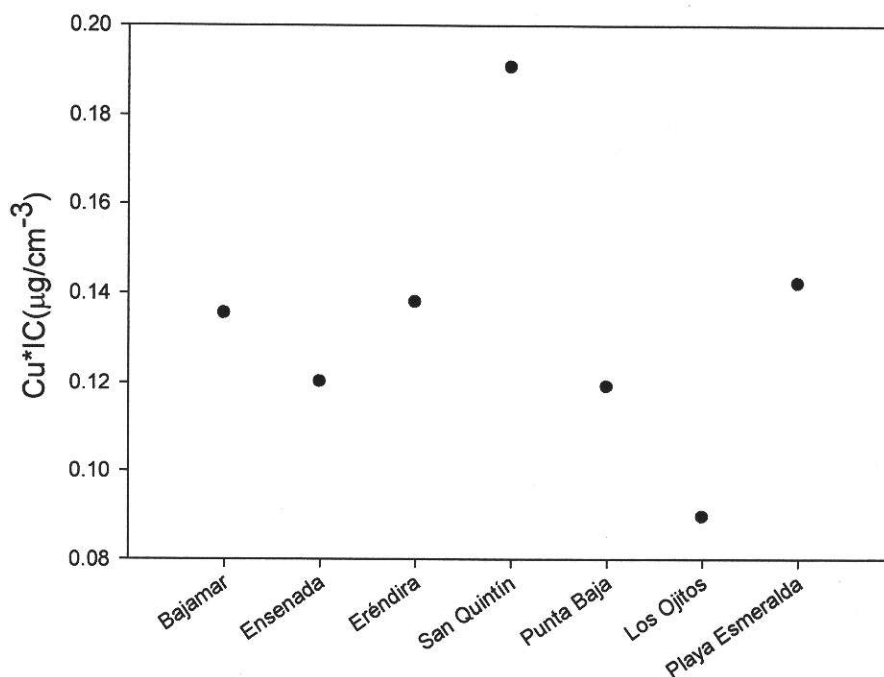


Fig. 9 Distribución espacial de Cu normalizada por el índice de condición. Cada punto representa la media de tres réplicas de 15 organismos.

La correlación entre la concentración de Cu en *M. californianus* y la concentración normalizada por el índice de condición no eliminó variabilidad suficiente como para que las distribuciones espaciales de las concentraciones cruda y normalizada difieran considerablemente. La correlación entre la concentración de Cu y la concentración normalizada es significativa ($p < 0.05$, $r = 0.86$) (Fig. 10). Esto sugiere que la concentración de Cu encontrada en *M. californianus* es un buen reflejo de la concentración del mismo metal en el ambiente.

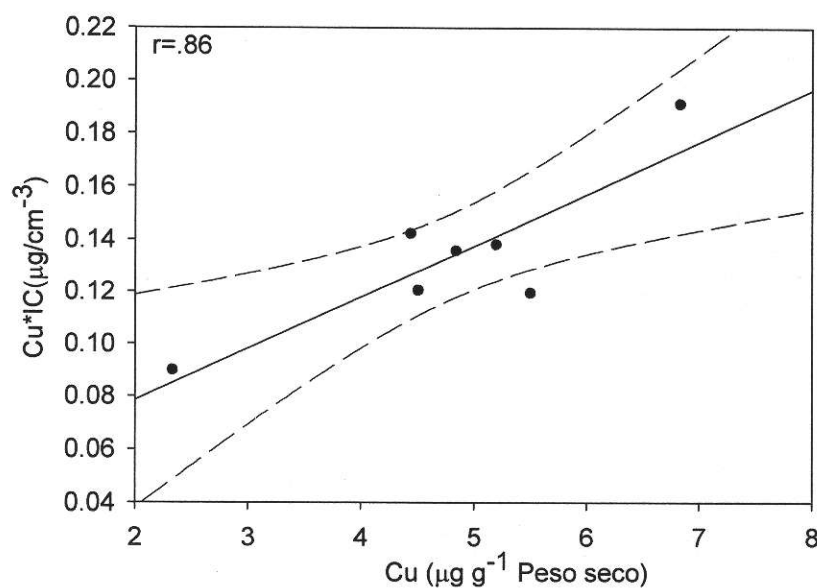


Fig. 10. Análisis de correlación entre la normalización por el índice de condición y la concentración de Cu en peso seco.

Todos los valores en la distribución espacial de la RCLMP WHO de Cu son menores a 1 (Fig. 11). De la misma manera que en la distribución espacial de la concentración y la distribución espacial de la concentración normalizada por el índice de condición, el valor más alto de la RCLMP WHO del Cu se presenta en San Quintín (0.68), mientras que al norte y al sur de esta localidad los valores disminuyen, presentándose el mínimo en Los Ojitos (0.23).

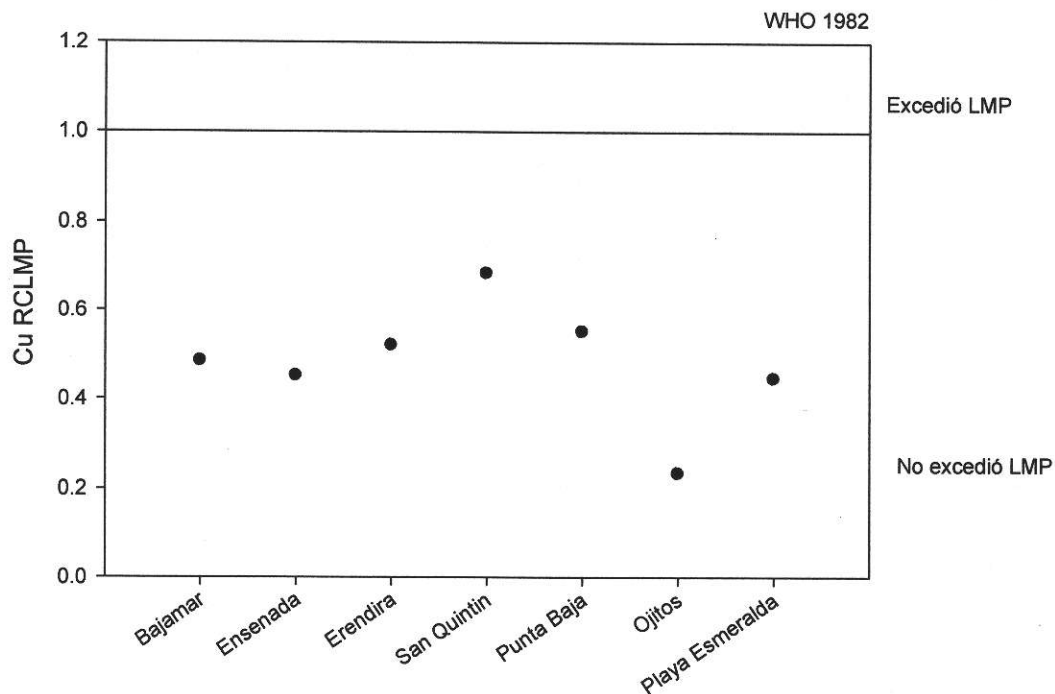


Fig. 11 Razón Concentración del Límite Máximo Permissible (RCLMP) WHO (World Health Organization) del Cu en el área estudiada

De la misma manera que en el caso de la RCLMP WHO de Cu, todos los valores de la RCLMP FDA son menores a 1 (Fig. 12). El intervalo de variación va de 0.06 a 0.02.

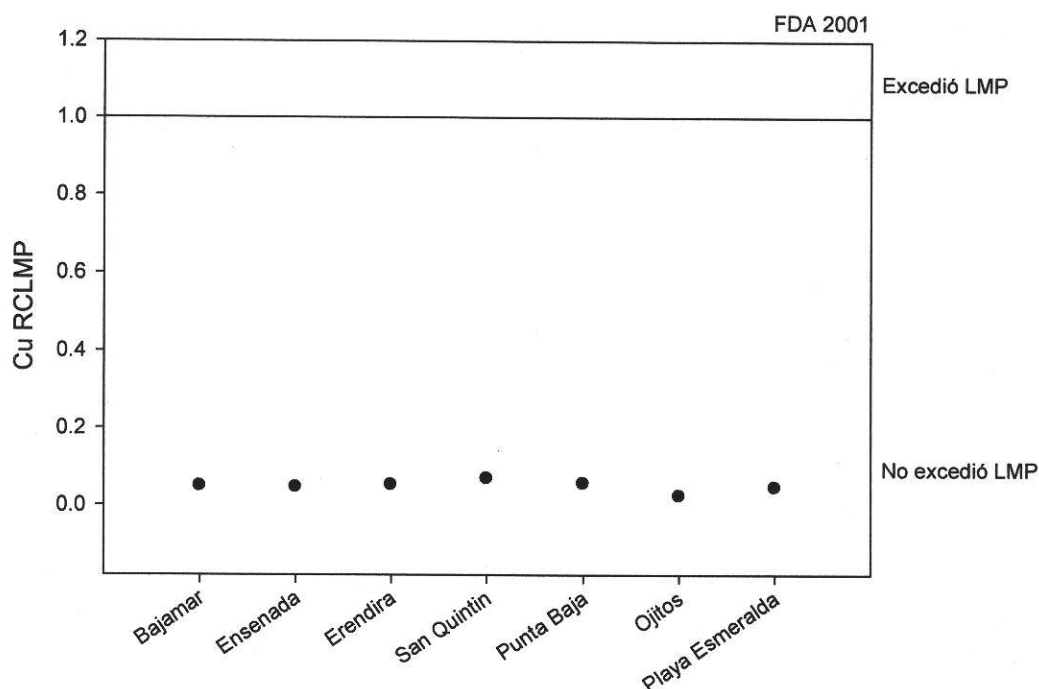


Fig. 12 Razón Concentración del Límite Máximo Permissible (RCLMP) FDA, (Foods and Drugs Administration, EUA) de Cu en el área estudiada.

3.2.3 Zinc

Con excepción de San Quintín, que presenta un valor alto, la distribución espacial de Zn en *M. californianus* no presenta tendencias espaciales claras (Fig. 13). La concentración más alta registrada es en San Quintín ($77.0 \mu\text{g g}^{-1}$) sólo es significativamente mayor ($p < 0.05$) a la encontrada en Los Ojitos, mientras que la más baja, encontrada en Los Ojitos ($44.0 \mu\text{g g}^{-1}$), es significativamente menor ($p < 0.05$) que San Quintín y a Eréndira. La estación de Punta Baja presenta una muy alta variabilidad entre réplicas.

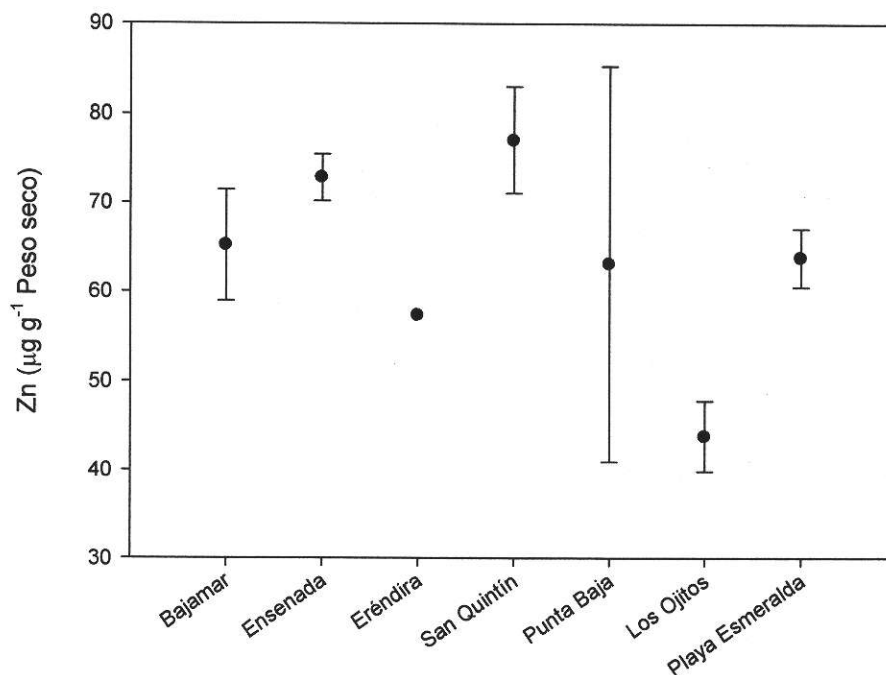


Fig. 13 Variación espacial de la concentración de Zn en *M. californianus*. Cada punto representa la media de 3 réplicas de 15 organismos y las barras verticales representan ± 1 desviación estándar.

La distribución espacial de la concentración de Zn normalizada por el índice de condición presentó una distribución espacial similar a la concentración sin normalizar; la normalización hizo un poco más claras las tendencias espaciales (Fig. 14), con excepción de Punta Baja. Los valores más altos de la normalización de Zn se encuentran en el centro del área de estudio en San Quintín ($2.15 \mu\text{g cm}^{-3}$) y los más bajos en el sur Los Ojitos ($1.6 \mu\text{g cm}^{-3}$).

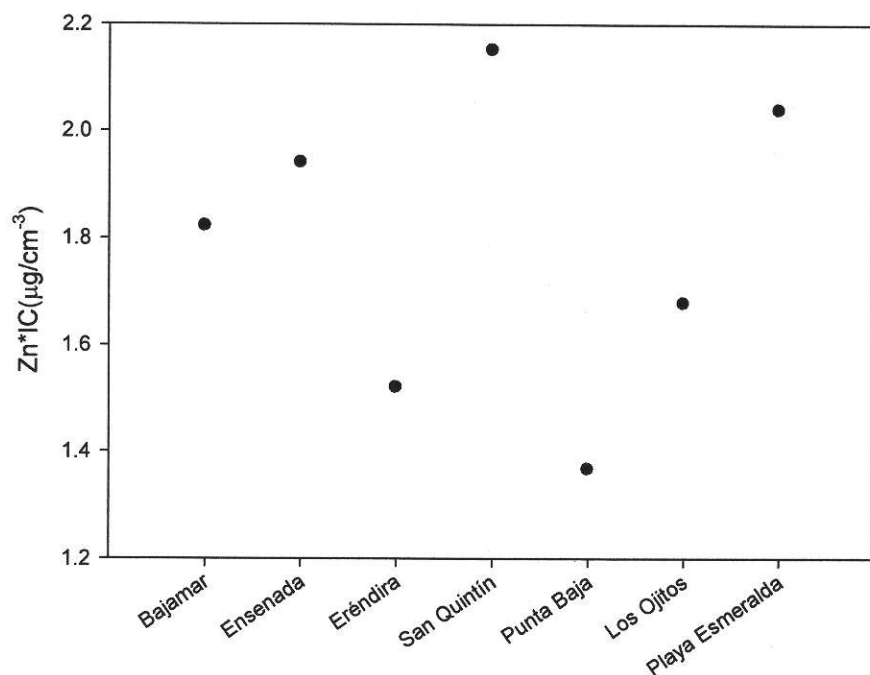


Fig. 14 Distribución espacial de Zn normalizada por el índice de condición. Cada punto representa la media de tres réplicas de 15 organismos.

La correlación entre la concentración de Zn y la concentración normalizada por el índice de condición de este elemento en *M. californianus* no es significativa ($p < 0.05$; $r = 0.57$) (Fig. 15). Esto sugiere que la concentración de Zn encontrada en *M. californianus* fue afectada por factores ajenos a este metal en el ambiente.

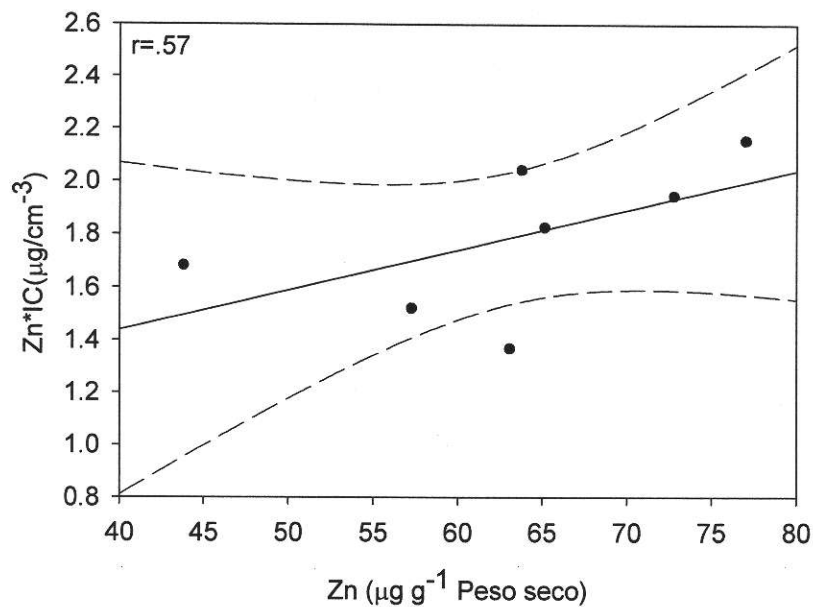


Fig. 15 Análisis de correlación entre la normalización por el índice de condición y la concentración de Zn en peso seco.

Todos los valores en la distribución espacial de la RCLMP WHO de Zn son menores a 1 (Fig. 16). De la misma manera que en la distribución espacial de la concentración y la distribución espacial de la concentración normalizada por el índice de condición, el valor más alto de la RCLMP WHO del Zn se presenta en San Quintín (0.77), mientras que al norte y al sur de esta localidad los valores disminuyen, ubicándose el mínimo (0.43) en Los Ojitos.

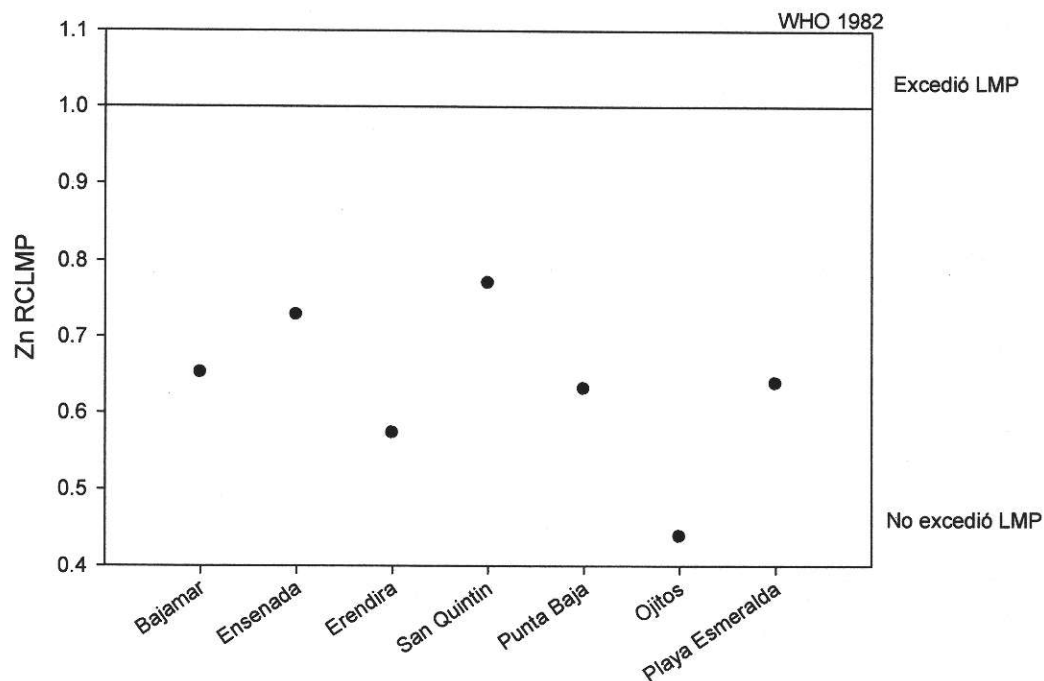


Fig. 16 Razón Concentración del Límite Máximo Permisible (RCLMP) WHO (World Health Organization) del Zn en el área estudiada

De la misma manera que en el caso de la RCLMP WHO de Zn, ninguno de los valores de la RCLMP FDA excedieron 1 (Fig. 17). Sin embargo, a diferencia de lo que ocurrió en el caso de la RCLMP WHO, la distribución espacial de la RCLMP FDA no presenta tendencias claras y los valores varían dentro de un intervalo relativamente estrecho. El valor máximo se localizó en San Quintín (0.51) y el mínimo en Los Ojitos (0.29).

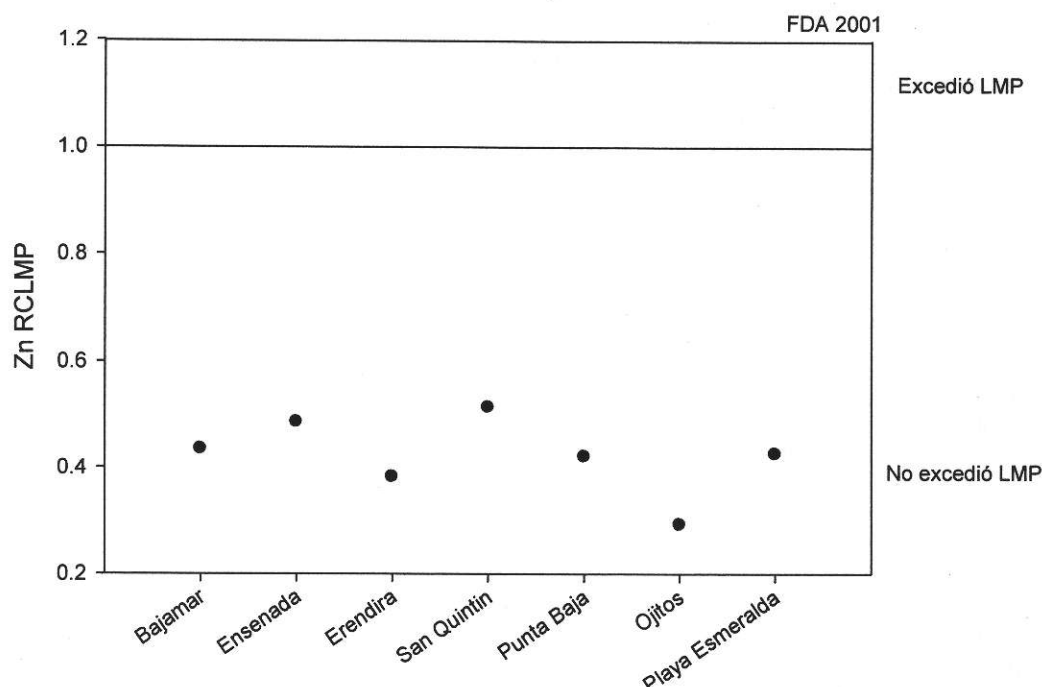


Fig. 17 Razón Concentración del Límite Máximo Permisible (RCLMP) FDA (Foods and Drugs Administration, EUA) de Zn en el área estudiada.

3.2.4 Manganese

La distribución espacial de Mn en *M. californianus* divide al área de estudio en dos regiones: una región norte de Bajamar a Eréndira y otra sur de San Quintín a Playa Esmeralda (Fig. 18). Cada una de estas regiones presenta lo que podría considerarse gradientes con concentraciones altas en el norte y bajas en el sur. Sin embargo, la alta variabilidad entre réplicas (desviaciones estándar altas) hace que los gradientes mencionados sean inciertos. La alta variabilidad entre réplicas en Bajamar no permite que haya diferencias significativas ($p < 0.05$) entre Ensenada y Eréndira. Por otro lado, San Quintín sí presenta diferencias significativas ($p < 0.05$) con Los Ojitos y Playa Esmeralda

pero no con Punta Baja. La máxima concentración de Mn se presentó en San Quintín ($4.6 \mu\text{g g}^{-1}$) y el mínimo en Los Ojitos ($2.5 \mu\text{g g}^{-1}$).

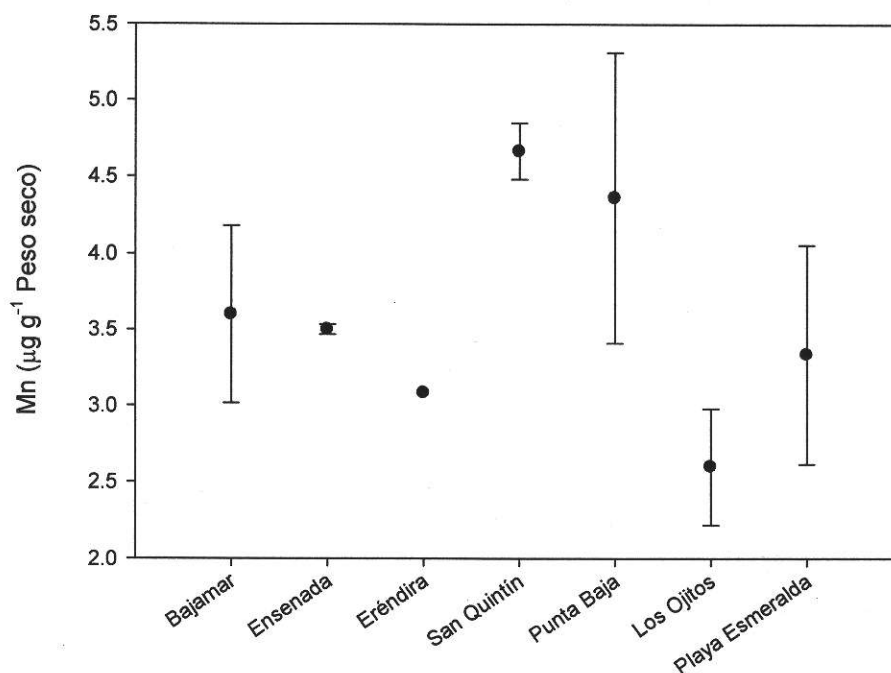


Fig. 18 Variación espacial de la concentración de Mn en *M. californianus*. Cada punto representa la media de 3 réplicas de 15 organismos y las barras verticales representan ± 1 desviación estándar

La distribución espacial de la concentración de Mn normalizada por el índice de condición es relativamente diferente a la concentración sin normalizar. Sin embargo, la normalización hizo más claras las tendencias espaciales (Fig. 19). Como en el caso del Zn, se puede observar que San Quintín presenta el valor máximo ($0.13 \mu\text{g cm}^{-3}$), el centro del área de estudio presenta valores relativamente altos de la normalización, mientras que los valores bajos se presentan en Eréndira y los Ojitos norte y sur ($0.08 \mu\text{g cm}^{-3}$ y $0.09 \mu\text{g cm}^{-3}$).

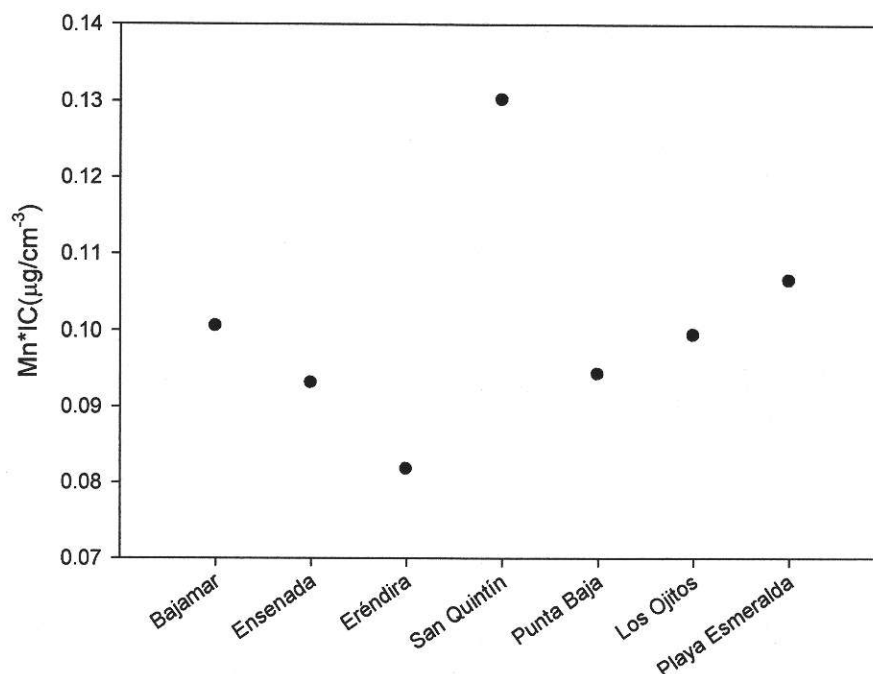


Fig. 19 Distribución espacial de Mn normalizada por el índice de condición. Cada punto representa la media de tres réplicas de 15 organismos.

La normalización por el índice de condición de Mn eliminó variabilidad suficiente como para que las distribuciones espaciales de las concentraciones crudas y normalizada difieran considerablemente. La correlación entre la concentración de Mn y la concentración normalizada no es significativa ($p < 0.05$, $r = 0.57$) (Fig. 20). Esto sugiere que la concentración de Mn encontrada en *M. californianus* fue afectada por factores ajenos a la concentración de Mn en el medio ambiente.

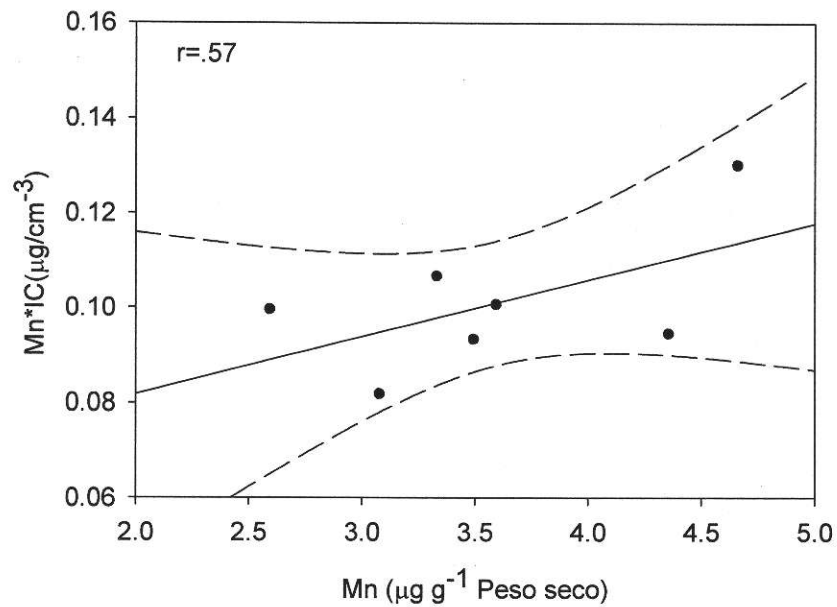


Fig. 20 Análisis de correlación entre la normalización por el índice de condición y la concentración de Mn en peso seco.

3.2.5 Hierro

La concentración de Fe en *M. californianus* encontrada en San Quintín (181.9 $\mu\text{g g}^{-1}$) es significativamente más alta ($p < 0.01$) que la encontrada en todas las demás localidades. (Fig. 21). Al norte y al sur de San Quintín, las concentraciones de Fe presentan una tendencia a la disminución. Punta Baja presentó la concentración mínima (52.0 $\mu\text{g g}^{-1}$) la cual es significativamente ($p < 0.05$) menor a todas las demás localidades. Debido a la alta concentración de Fe en San Quintín, esta localidad parece ser una estación anómala dentro del contexto general del área de estudio.

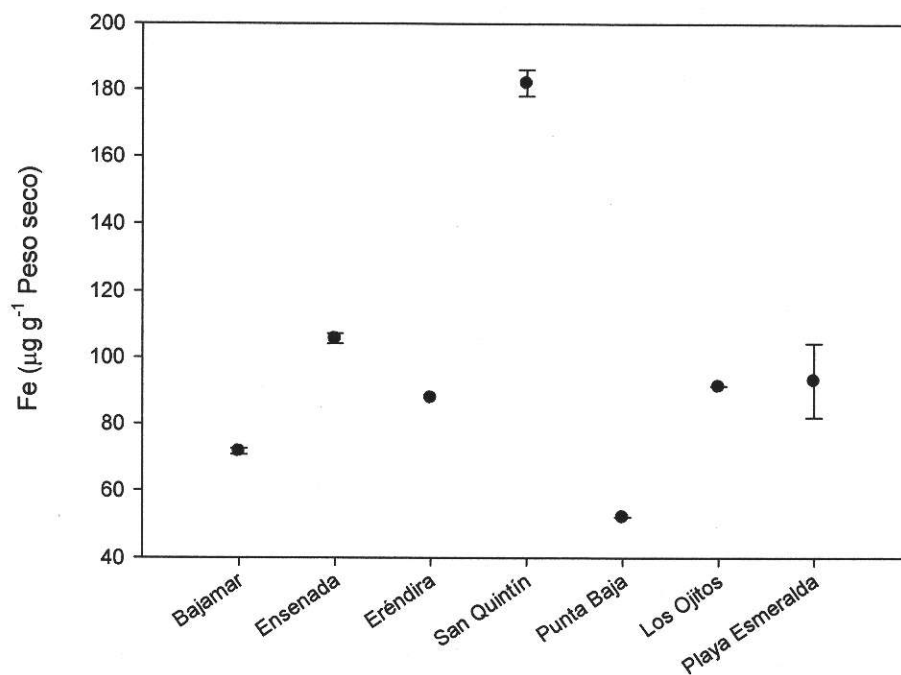


Fig. 21 Variación espacial de la concentración de Fe en *M. californianus*. Cada punto representa la media de 3 réplicas de 15 organismos y las barras verticales representan ± 1 desviación estándar

La distribución espacial de la concentración de Fe normalizada por el índice de condición es muy parecida a la concentración sin normalizar (Fig. 22). El valor máximo de la normalización se presentó en San Quintín ($5.08 \mu\text{g cm}^{-3}$) y es casi el doble que lo encontrado en la mayoría del resto de las estaciones de muestreo. El valor mínimo se presentó en Punta Baja ($1.12 \mu\text{g cm}^{-3}$).

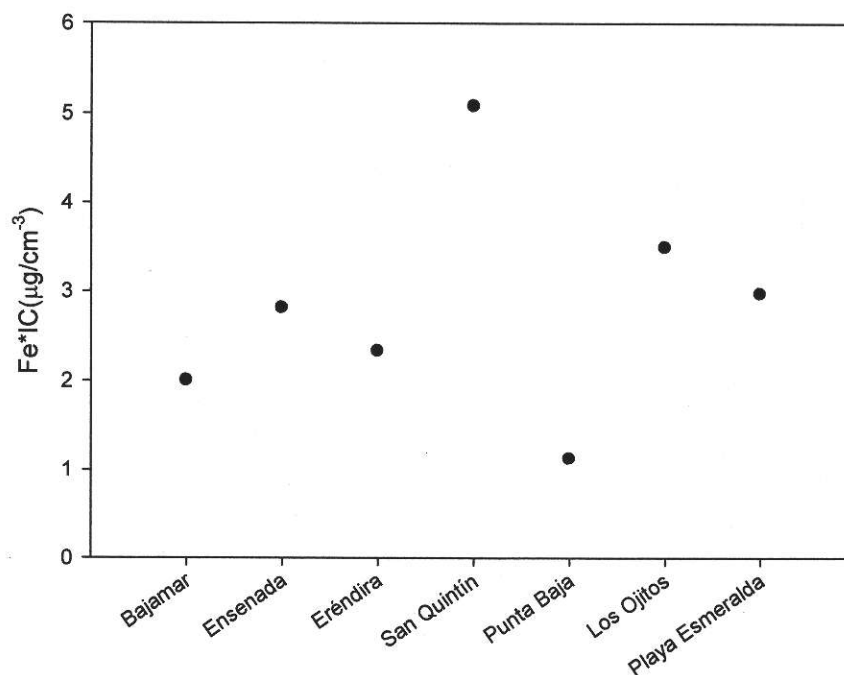


Fig. 22 Distribución espacial de Fe normalizada por el índice de condición. Cada punto representa la media de tres réplicas de 15 organismos.

La correlación entre la concentración de Fe en *M. californianus* y la concentración normalizada por el índice de condición es significativa (Fig. 23) ($p < 0.05$; $r = 0.94$). Esto nos indica que la forma de la distribución espacial no fue afectada significativamente, pues la variabilidad retirada por la normalización es mínima, y que la mayor parte de esta variabilidad es debida a la concentración de Fe en el ambiente.

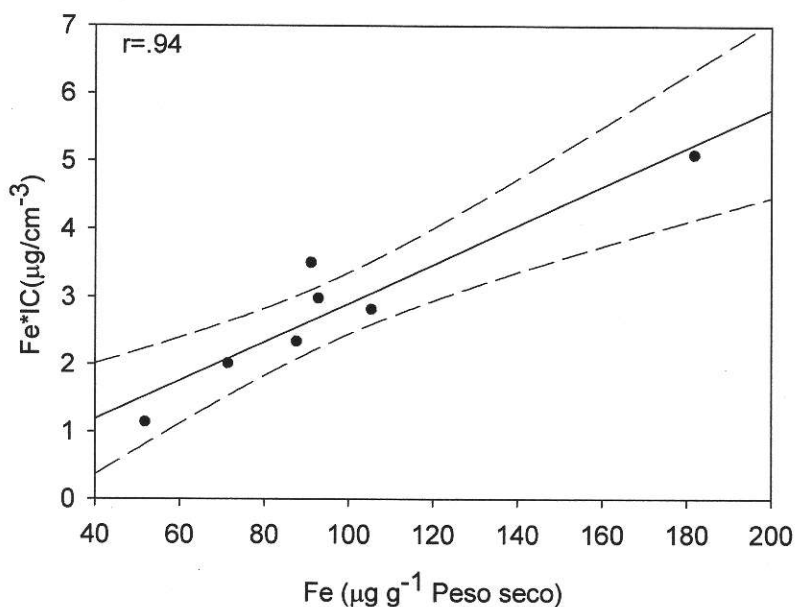


Fig. 23 Análisis de correlación entre la normalización por el índice de condición y la concentración de Fe en peso seco.

3.2.6 Aluminio

La variación espacial de la concentración de Al en *M. californianus* es muy irregular y no presenta tendencias claras (Fig. 24). San Quintín registró el valor máximo ($133.13 \mu\text{g g}^{-1}$) el cual es significativamente mayor ($p < 0.05$) a Eréndira, Punta Baja, Los Ojitos y Playa Esmeralda. Por su parte, Los Ojitos presentó el valor mínimo ($40.09 \mu\text{g g}^{-1}$) el cual, con excepción de Eréndira, es significativamente ($p < 0.05$) menor a todas las localidades.

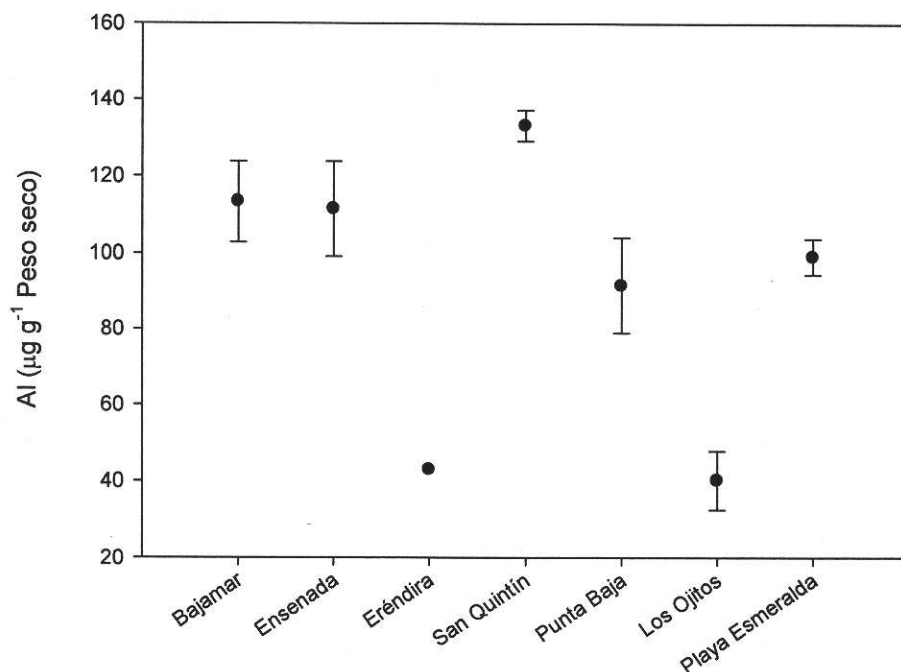


Fig. 24 Variación espacial de la concentración de Al en *M. californianus*. Cada punto representa la media de 3 réplicas de 15 organismos y las barras verticales representan ± 1 desviación estándar.

La normalización por el índice de condición de Al no afectó las características, de irregularidad y sin tendencias, presentes en la distribución espacial de la concentración de Al (Fig. 25). El valor máximo de la normalización se presentó en San Quintín ($3.71 \mu\text{g cm}^{-3}$) y el mínimo en Eréndira ($1.13 \mu\text{g cm}^{-3}$).

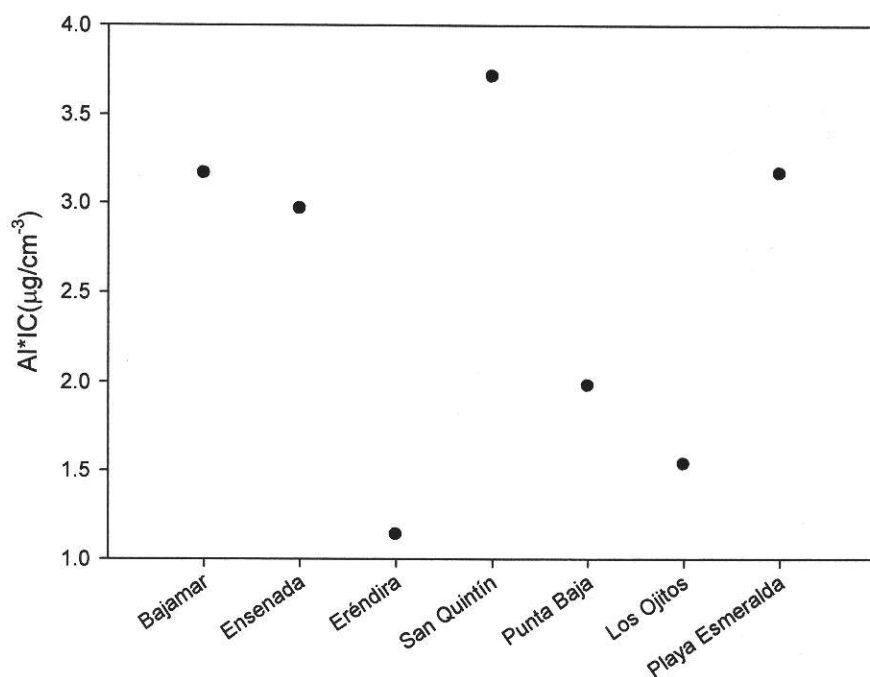


Fig. 25 Distribución espacial de Al normalizada por el índice de condición. Cada punto representa la media de tres réplicas de 15 organismos.

La correlación entre la concentración de Al en *M. californianus* y la concentración normalizada por el índice de condición es significativa ($p < 0.05$; $r = 0.94$) (Fig. 26). Esto indica que la forma de la distribución espacial no fue afectada y que la mayor parte de esta variabilidad es debida a la concentración de Al en el medio ambiente.

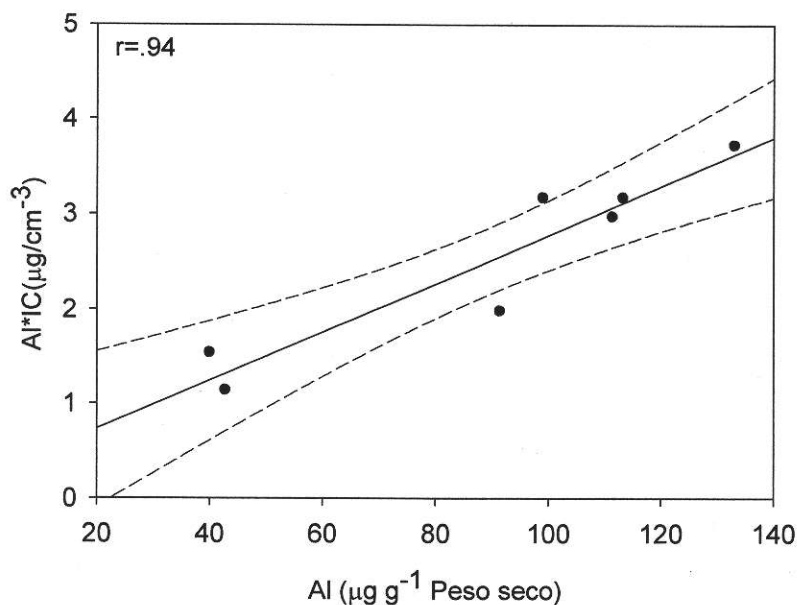


Fig. 26 Análisis de correlación entre la normalización por el índice de condición y la concentración de Al en peso seco.

4. Discusión

Una de las fuentes reconocidas de variación de la concentración de metales pesados en moluscos es el tamaño de los organismos (Latouche y Mix, 1982). Debido a lo anterior, en este estudio se recolectaron organismos cuya talla se encontraba dentro de intervalos de variación estrechos. Desafortunadamente, no en todas las localidades fue posible recolectar organismos de talla similar, este es el caso de la localidad de Los Ojitos, donde el promedio de la talla ($0.038 \text{ cm} \pm 0.015$) ocasionó que el IC presentara una variabilidad alta (Fig. 2). En contraste con lo que se presentó en Los Ojitos, las demás localidades presentaron índices de condición que se mantuvieron dentro de un intervalo estrecho de variación entre réplicas de organismos. Lo anterior, sugiere que con excepción de Los Ojitos, la variabilidad debida a la talla y condiciones del

organismo, no influye de manera determinante en la distribución espacial de los metales pesados en *M. californianus*.

Los resultados en el área de estudio indican que la distribución espacial del Cd presenta dos regiones más o menos definidas: una región norte (Bajamar y Ensenada), con concentraciones significativamente bajas ($p < 0.01$) y otra región centro-sur (Eréndira a Playa Esmeralda), con concentraciones significativamente altas ($p < 0.01$) (Fig. 3). La normalización realizada de Cd por el IC hizo más claras las tendencias espaciales y las diferencias entre localidades (Fig. 4). Además, la correlación significativa ($p < 0.05$, $r = 0.90$) entre la concentración de Cd y su concentración normalizada por el IC (Fig. 5), sugiere que la variabilidad de la concentración de Cd en *M. californianus* es debida al metal en el medio ambiente y no a factores externos.

Investigaciones indican que el ciclo biogeoquímico del Cd está estrechamente ligado con la materia orgánica y su distribución oceánica está dominada por su involucramiento en un ciclo de regeneración similar al de los fosfatos y nitratos (Knauer y Martin, 1981) y la concentración máxima del Cd corresponde espacialmente con los máximos de nutrientes (Stephenson et al, 1979). Se ha encontrado que en la zona costera de Baja California altas concentraciones de Cd en el agua están asociadas a fenómenos físicos como las surgencias (Segovia-Zavala et al, 1998) y que altos valores de Cd en sedimentos están asociados a posibles fenómenos de productividad biológica (Gutiérrez-Galindo et al, 1994). También se ha señalado que las descargas de aguas residuales contribuyen con el 1% del Cd presente en el agua y los fenómenos físicos lo hacen con el 99% (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1991, 1996).

Al estudiar la distribución espacial de metales pesados en *M. californianus* desde la frontera México-EU (Tijuana-San Diego) a San Quintín, Baja California, (Muñoz-Barbosa et al, 2000) encontraron la más alta concentración de Cd en San Quintín y la atribuyen fenómenos de surgencias característicos de la zona. (Daesslé et al, 2000), encontraron que las altas concentraciones de Cd en sedimentos superficiales de Bahía Sebastián Vizcaíno coinciden con la pluma de agua fría superficial derivada de un área de intensas surgencias costera.

En la localidad de San Quintín, se han reportado altas concentraciones de Cd en organismos (Muñoz-Barbosa et al, 2004) y en sedimentos (Daesslé et al, 2000), las cuales fueron asociadas a surgencias. Debido a lo anterior, las altas concentraciones de Cd encontradas en San Quintín, Playa Esmeralda y Los Ojitos podrían tener un origen de índole natural.

Los resultados de Cd indican que con excepción de Ensenada, la RCLMP WHO fue mayor a 1 en las seis localidades restantes (Fig. 6) y que la RCLMP FDA obtenida de este elemento fue superior a 1 en todas las localidades examinadas (Fig. 7), lo que puede representar alteraciones ecológicas y un peligro para el humano por el consumo de estos organismos.

Con respecto al cobre, la concentración encontrada en San Quintín es significativamente mayor ($p < 0.01$) a la detectada en las demás localidades de estudio. (Fig. 8). Por otro lado, a partir de San Quintín las concentraciones de Cu disminuyen hacia el norte y hacia el sur. La distribución espacial del Cu normalizada por el índice de condición se comporta muy similar a la concentración no normalizada (Fig. 9), así mismo, se presenta una correlación

significativa ($p < 0.05$, $r = 0.87$) entre ambas distribuciones espaciales. Lo anterior, sugiere que las concentraciones de Cu en el medio ambiente reflejadas en *M. californianus* pueden ser debidas a un aporte significativo de este metal en la región de San Quintín.

(Phillips, 1976) mostró que la asimilación neta del cobre en el mejillón *Mytilus edulis* es afectada por la presencia y cambios en la concentración de Zn, Cd y Pb en el ambiente. Por el contrario, el Zn, Cd o Pb no parecen ser afectados por la presencia de otros metales. La existencia de este efecto en *M. edulis* sugiere que el organismo no es muy apropiado como indicador de contaminación de Cu.

(Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa, 2001), mencionan que en el caso de Cu los factores fisiológicos podrían ser más importantes que la concentración del metal en el medio, debido a que es un metal esencial para los organismos vivos y mediante su asociación con enzimas esta involucrado en muchos procesos metabólicos. Su involucramiento en el metabolismo puede ser la causa de que el organismo regule la concentración de cobre en el tejido, alterando de esta manera su funcionamiento como bioindicador, sobre todo, si las concentraciones de Cu en el medio marino son bajas. Lo anterior, sugiere que los mejillones no son buenos biovigilantes de Cu en las localidades estudiadas.

Los resultados muestran que ninguna de las RCLMP WHO o FDA de Cu resultó mayor a 1. Lo que indica que el consumo de *M. californianus* de las localidades estudiadas no representa un riesgo ecológico y de salud humana.

Estudios muestran que el Zn es el cuarto metal más utilizado en los procesos productivos, debido a esto, las fuentes antropogénicas superan los aportes naturales de este metal (Mirenda, 1986). Los usos industriales incluyen la galvanoplastia, fundición y el drenaje de las operaciones mineras. Como resultado de las actividades naturales y antropogénicas, el zinc se encuentra en todos los compartimentos ambientales (aire, agua, suelo y biota). (Kimbrough et al, 2008).

En ciudades del norte de Baja California (Tijuana, Rosarito y Ensenada) existe una gran demanda de productos metálicos de construcción y marítimos los cuales requieren de una base fuerte anticorrosiva por lo que el deterioro de estos materiales provoca un potencial aporte de Zn al medio ambiente.

La distribución espacial de Zn en *M. californianus* no presenta una distribución espacial definida (Fig. 13). Únicamente, San Quintín muestra una concentración relativamente alta de este elemento. Por otro lado, a pesar de que la distribución espacial de Zn normalizada por el IC (Fig. 13) tiene cierta similitud con la distribución espacial no normalizada (Fig. 14), la correlación entre ambas variabilidades (Fig. 15) resultó ser no significativa ($p < 0.05$, $r = 0.57$). Esto sugiere, al igual que en el caso del Cu, que una buena parte del Zn encontrado en el tejido de *M. californianus*, pueden no ser debido a la concentración del metal en el medio natural.

Por otro lado, la concentración más alta de Zn encontrada en San Quintín, muestra una RCLMP WHO (Fig. 16) o FDA (Fig. 17) inferior a 1. Lo que indica que las concentraciones de Zn en *M. californianus* no presentan niveles peligrosos de alteración ecológica y para consumo humano.

En cuanto a la distribución espacial de Mn en *M. californianus* parece dividir el área de estudio en dos regiones: Al norte con concentraciones altas y al sur con concentraciones bajas. Sin embargo, la alta variabilidad entre réplicas (desviaciones estándar altas) hace que los gradientes mencionados sean inciertos. Además, la concentración de Mn en *M. californianus* no presentó una correlación significativa con la concentración normalizada por el IC, lo que sugiere que la mayor parte de la variabilidad en la distribución espacial de Mn es debida a factores ajenos a la concentración del metal en el ambiente natural.

En lo que respecta a la distribución espacial del Fe, se encontraron concentraciones de este elemento en San Quintín significativamente más altas ($p < 0.01$) a las concentraciones encontradas en las demás localidades analizadas en este estudio (Fig. 21). A partir de esta alta concentración en San Quintín hay una disminución significativa ($p < 0.01$) de la misma hacia el norte y el sur de la zona examinada.

Estudios indican que los valores máximos de Fe superficial en los océanos Pacífico, Atlántico y Mar Mediterráneo, son resultado del efecto de fuentes externas como los aportes fluviales (Bruland et al, 2001), atmosféricos (Bruland et al, 1994) y (Johnson et al, 2003) y flujos hidrotermales y bénticos (Bruland, 1983). En la costa noroccidental de Baja California no existen grandes ríos, los flujos hidrotermales se presentan sólo en zonas muy localizadas (Segovia-Zavala et al, 2003) y no hay información acerca de los flujos bénticos. Por tanto, la posibilidad de que la alta concentración de Fe en *M. californianus* en

San Quintín se deba a el uso de fertilizantes y a su posterior transporte al océano por escurrimientos y/o transporte eólico, parece ser la más lógica.

En relación al Al igual que el Fe, es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre. Lo que indica que si hay un flujo antropogénico que afecte el agua, sedimentos u organismos en el océano, la incorporación de estos elementos debe ser de una magnitud significativa para presentar concentraciones mayores a las naturales. Debido a lo anterior, identificar concentraciones de Al en aguas, sedimentos y organismos, asociadas a actividades antropogénicas es muy difícil (Pérez-Castañeda et al, 2006). La mayor parte de las veces lo que se detecta en las diferentes matrices (agua, sedimento y organismos) se debe a la composición mineralógica de la corteza terrestre de donde provienen esos flujos. (Pérez-Castañeda et al, 2006)

La distribución de la concentración de Al en *M. californianus* presenta diferencias significativas ($p < 0.01$) entre algunas localidades, por lo que, también pueden presentar diferencias en la composición de de Al en la corteza terrestre adyacente.

Por otro lado, la relación entre la concentración de Al y la concentración de Al normalizada por el IC es significativa ($p < 0.05$) (Fig. 25). Esto sugiere que el organismo está reflejando en sus tejido la concentración de Al en el ambiente, por lo que la variabilidad e irregularidad en la distribución espacial de su concentración podría ser real (Fig. 24). Sin embargo, la falta de tendencias claras en la distribución espacial de la concentración de Al en *M. californianus*, no permite que la distribución sea asociada a ningún fenómeno natural o antropogénico.

En el valle de San Quintín la principal actividad económica es la agricultura comercial. De 1977 a 1985, el incremento de la superficie hortícola de riego tuvo una tasa de crecimiento de 15.4% y en los últimos cuatro años de ese periodo el crecimiento medio anual alcanzó una tasa cercana al 20%. Para principios de los años 90, el principal cultivo fue el tomate, ocupando un 60% de la superficie en producción (Anguiano, 1991). En la actualidad, el Valle de San Quintín es una de las zonas agrícolas más importantes del noroeste de México (León-López et al, 2002). Debido a la industria agrícola existente en San Quintín, el uso de grandes cantidades de fertilizantes comerciales que contienen metales se ha extendido. Esto sugiere, que el uso masivo de fertilizantes puede resultar en su transporte eólico y/o por escurrimientos de metales hacia el océano adyacente provocando lo que parece ser una anomalía en la concentración de estos elementos en los mejillones de la región.

5. Conclusiones

Se encontraron concentraciones altas de Al, Cu, Fe, Mn y Zn en San Quintín en el centro del área de estudio, cabe mencionar que ninguno de estos metales rebasaron los máximos permitidos, la concentración máxima de Cd lo encontramos en Eréndira que fue el único que rebaso los límites establecidos por la WHO y FDA.

Con excepción de Ensenada, todas las demás localidades examinadas excedieron los límites máximos permitidos de Cd para consumo humano (WHO y FDA). Sin embargo, esto no parece ser consecuencia de actividades antropogénicas sino de fenómenos naturales.

El intervalo de variación encontrado de la concentración de Cu en *M. californianus*, es similar al encontrado en series de tiempo del orden de días. Debido a esto cualquier tendencia espacial de la concentración de cobre podría no ser real.

En ninguna localidad se encontraron concentraciones de Cu en *M. californianus* que excedieran los límites máximos permitidos por WHO y FDA para consumo humano.

En ninguna localidad se encontraron concentraciones de Zn en *M. californianus* que excedieran los límites máximos permitidos para consumo humano propuestos por WHO y FDA.

La alta concentración de los metales analizados en este estudio en *M. californianus* en San Quintín, puede ser resultado del uso masivo de fertilizantes agrícolas comerciales utilizados en los extensos cultivos comerciales de esta región.

6. Literatura Citada

- Anguiano, M.E., 1991, Jornaleros agrícolas migrantes en Baja California y California. *Nueva Antropología* 11:155-167.
- Boyden, C.R., 1977. Effect of size upon metal content of shellfish. *Journal Marine Biology Ass U.K.* 5:675-714.
- Bruland, K.W., 1983. Trace elements in sea-water. In: Riley JP, Chester R., (eds.), *Chemical Oceanography*. Academic Press, London, pp.157-220.
- Bruland, K.W., Orrians, K.J., Cowen, J.P., 1994. Reactive trace metals in the stratified cent3171-3182.
- Bruland, K.W., Rue. A.L., Smith, G.J., 2001. Iron and macronutrients in California coastal upwelling regimes: Implications for diatom blooms. *Limnology. Oceanography*. 46:1661-1674
- Carlucucci, A.F., Eppley, R.W., 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.
- Coleman, N., 1980. The effect of emersion on cadmium accumulation by *Mitilus edulis*. *Mar. Pollut. Bull.*, 11(12): 359-362.
- Daesslé, L.W., Cerriquiry, J.D., Navarro, R., Villaescusa-Celaya, J.A., 2000. Geochemistry of surficial sediments from Sebastián Viscaíno Bay, Baja California. *Journal of Coastal Research* 16: 133-1145.
- Dailey, M.O., Anderson, J.W., Reish, D.J., Gorsline, D.S., 1993. The California Bight: Background and setting. In: Dailey MD, Reish DJ, Anderson JW

- (eds). Ecology of Southern California Bight: A synthesis and Interpretation. UC Press, Berkeley, USA 1-18pp.
- Delgadillo-Hinojosa F., Macias-Zamora J.V., Segovia-Zavala, J.A., Torres-Valdes, S., 2001. Cadmium enrichment in the Gulf of the California. *Marine Chemistry* 75:109-122.
- Föstner, U., Wittmann, G.T.W., 1981. Metal pollution in the aquatic environment, second ed. Springer-Verlag, Berlin
- Fisher, H., 1983. Shell weight as an independent variable in relation to cadmium content of molluscs. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 12: 59-75.
- Garrels, R.M., Meckenzie, F.T., Hunt, C., 1975. Chemical cycles and the global environment. Assessing human influences. William Kaufmann Ed. Los Altos, California, USA. 206 pp.
- Golberg, E.D., 1975. The mussel watch-a first step in the global marine monitoring. *Marine Pollution* 6:111.
- Gómez-Valdez, J., 1993. Estructura hidrográfica promedio frente a Baja California. *Ciencias Marinas*, 9(2): 75-86.
- Gutiérrez-Galindo, E.A., Flores-Muñoz, G., Ortega-Lara, V., Villaescusa, J.A., 1994. Heavy metals in coastal sediments of the Baja California (México)-California (USA) Border zone. *Ciencias Marinas* 20(1): 105-124.
- Gutiérrez-Galindo, E.A., Muñoz-Barbosa, A., 2001. Variabilidad de corto periodo de Ag, Cd y Cu en *Mytilus californianus* y la efectividad de este organismo como bioindicador Instituto de Investigaciones Oceanológicas, Universidad Autónoma de Baja California *Ciencias Marinas* (2001), 27(2):269-288.

- Gutiérrez-Galindo, E.A., 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-Beltran, D.A., Muñoz-Barbosa, A., Zamora, J.V., Segovia-Zavala, J.A., Orozco-Borbon, M.V., Daessle, L.W., 2007. Spatial distribution and enrichment of mercury in surface sediments off the Northwest coast of Baja California, Mexico. *Ciencias Marinas* 33(4): 473-482.
- Johnson, K.S., Elrod, V.A., Fitzwater, S.E., Plant, J.N., Chavez, F.P., Tanner S.J., Gordon, R.M., Westphal, D.L., Perry, K.D., Wu, J., Karl, D.M., 2003. Surface ocean-lower atmosphere interactions in the northeast Pacific Ocean Gyre: Aerosols, iron and the ecosystem response. *Global Biogeochem. Cycles* 17(2), 1063, doi: 10.1029/2002GB002004.
- Kimbrough, K.L., Johnson, W.E., Lauenstein, G.G., Christensen, J.D., y Apeti, D.A., 2008. Una evaluación de dos décadas de control de los contaminantes en la zona costera de la Nación. Silver Spring, MD. NOAA técnica NOS memorando NCCOS 74. 105 pp NOAA National Status & Trends Mussel Watch Report.
- Knauer, G.A., y Martin, J.H., 1981. Phosphorus-cadmium cycling in Northeast Pacific waters. *Journal of Marine Resources* 39: 66-76.
- Latouche, Y.D., 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.
- León-Lopez, A., Canabal-Cristiani, B., Pimienta-Lastra, R., 2002. Migración, poder y procesos rurales Ed. Plaza Valdez (257) 65: 77

- Lobel, P.B., Wright, D.A., 1982. Gonadal and nongonadal zinc concentrations in mussels. *Marine Pollution Bulletin* 13:329-323.
- Lynn, R.J., Bliss, A., Eber, L.E., 1982. Vertical and horizontal distribution of seasonal mean temperature, salinity, sigma-t, stability, dynamic height, oxygen and oxygen saturation in the California Current 1950-1978. *CalCOFI Atlas* 30:513-535.
- Marigomez, I., Ireland, M.P., 1990. A laboratory study of cadmium exposure in *Littorina littorea* in relation to environmental cadmium and exposure time. *Science of the total Environment* 90:75-87.
- Mearns, A.J., 1973. Southern California inshore demersal fishes: diversity, distribution and disease as response to environmental quality. *CalCOFI Rep.*, (XVII): 141-148.
- Mirenda, R.J., 1986. Acute toxicity and accumulation of zinc in the crayfish *Orconectes virilis* (Hagen). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 37(1):387-394.
- Muñoz-Barbosa A., Gutierrez-Galindo, E.A., Flores-Muñoz, G., 2000 *Mytilus californianus* as an indicator of heavy metal on the northwest coast of Baja California, Mexico. *Marine Pollution Bulletin* (48): 587-603.
- Muñoz-Barbosa, A., Gutierrez-Galindo, E.A., Segovia-Zavala, J.A., Delgadillo-Hinojosa, F., y Sandoval-Salazar, G., 2004. Trace metal enrichment in surficial sediments of the northwest coast of Baja California, México *Marine Pollution* 48:587-603.
- Nishikawa-Kinomura, K.A., Gutierrez-Galindo, E.A., Sañudo-Wilhelmy, S.A., Flores-Muñoz, G., Martin, M., Stephenson, M.D., 1988. Marine pollution in the central southern California bight adjacent to the American-mexican

- border Zone. Revue internationale d'Océanographie Médicale. Tomes 91-92: 125-150.
- Oullette, T.R., 1981. Seasonal variations of trace metals in the mussel *Mytilus californianus*. Environment Conservation 81(1):53-58.
- O'Connor, T.P., 1996 Trends in chemical concentrations in mussels and oysters collected along the US coast from 1986 to 1993. Mar. Environ. Res., 41:183-200.
- Pérez-Castañeda R., Rábago-Castro J., 2006 Contenido de metales pesados en agua, sedimentos y ostiones de la Laguna de San Andrés, en Tamaulipas, México. Fac. de Medicina Veterinaria y Zootecnia.-UAT. Cd. Victoria, Tam. Convocatoria de Tesis de Calidad del Premio Universitario 2006.
- Pérez-Morga, N., 2004. Características de la circulación y dispersión de contaminantes frente al arrollo el Gallo en la Bahía de Todos Santos, Baja California, México. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Baja California. Ensenada, B.C. México.
- 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., 1977. The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments- a review. Environ. Pollut., 13:281-317.
- Phillips, D.J.H., 1980. Quantitative aquatic biological indicators. Applied Science Publishers LTD ed. England.488pp.

- Sañudo, S.A., Flegal, A.R., 1991. Trace elements distributions in coastal water along the US-Mexican boundary: relative contributions of natural processes vs anthropogenic inputs. *Marine Chemistry* 33: 371-392.
- Sañudo, S.A., Flegal, A.R., 1996. Trace metal concentrations in the surf zone in coastal waters off Baja California. *Environment Science and Technology* 30(5): 1575-1580.
- Segovia-Zavala, J.A., Delgadillo-Hinojosa, F., Alvares-Borrego, S., 1998. Cadmium in the coastal upwelling area adjacent to the California-Mexico Border. *Estuarine Coastal Shelf Science* 46: 475-481.
- Segovia-Zavala, J.A., Delgadillo-Hinojosa, F., Vidal-Talamantes, R., Muñoz-Barbosa, A., Gutiérrez-Galindo E.A., 2003. *Mytilus californianus* trasplantados como bioindicadores de surgencias a dos zonas en Baja California, México. Instituto de Investigaciones Oceanológicas, Universidad Autonoma de Baja California (2003), 29(4B): 665-675.
- Schiff, K.C., Gosset, R.W., 1998. Southern California Bight 1994 Pilot protect III. Sediment Chemistry. SCCWRP. Westminster, California USA, 63 pp.
- Schiff, K.C., 2000. Sediment chemistry on the mainland shelf of the Southern California Bight. *Marine Pollution Bulletin* 40: 268-276.
- Steinberg, A., Stein, E.D., 2004. Effluent discharges on the Southern California Bight from large municipal waste water treatment facilities in 2001 and 2002. In: Weisberg SB, Elmore D (ed). 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 concentration in the California mussel *Mytilus californianus*. *Water Qual. Mon. Rep.*, Vol. III, No.70-22.