

Distribución espacial y enriquecimiento de mercurio en sedimentos superficiales de la costa noroccidental de Baja California, México

Spatial distribution and enrichment of mercury in surface sediments off the northwest coast of Baja California, Mexico

EA Gutiérrez-Galindo*, DA Casas-Beltrán, A Muñoz-Barbosa, JV Macías-Zamora, JA Segovia-Zavala, MV Orozco-Borbón, LW Daessle

Instituto de Investigaciones Oceanológicas, Universidad Autónoma de Baja California, Km 103 Carretera Tijuana-Ensenada, Ensenada, CP 22860, Baja California, México. * E-mail: efrain@uabc.mx

Resumen

Se estudió la distribución y el enriquecimiento de Hg en sedimento superficial recolectado en agosto de 1998 de 37 estaciones a lo largo de la costa noroccidental de Baja California (CNBC). Para el análisis de Hg se utilizó la técnica de vapor frío en un espectrofotómetro de absorción atómica. Se midieron también los porcentajes de lodos (<63 μm) y de materia orgánica. Las concentraciones de Hg mostraron una distribución espacial homogénea en la zona de estudio. La concentración media de Hg (58.2 ng g^{-1}) fue similar a la encontrada en la Cuenca del Sur de California. Se observaron enriquecimientos de Hg en cuatro estaciones localizadas en la zona norte y centro de la zona de estudio. En general, las concentraciones de Hg (30.4–96.5 ng g^{-1}) mostraron niveles relativamente bajos que no presentan riesgo al ambiente de acuerdo con las guías de calidad de sedimento marino de Norteamérica. La ausencia de correlación entre el Hg y los lodos y la materia orgánica sugiere que estas variables no influyen en la concentración y la distribución espacial de Hg en los sedimentos de la CNBC.

Palabras clave: Baja California, contaminación, sedimentos marinos, mercurio.

Abstract

An evaluation was made of the distribution and enrichment of Hg in surface sediments collected in August 1998 at 37 stations along the northwest coast of Baja California (NCBC). Mercury was analyzed by cold-vapour atomic absorption spectrophotometry. The percentages of mud (<63 μm) and organic matter were also measured. Mercury concentrations showed a homogeneous spatial distribution in the study area. The mean concentration of Hg (58.2 ng g^{-1}) was similar to that found in the Southern California Bight. Mercury enrichment was observed at four stations located in the northern and central zones of the study area. In general, the Hg concentrations (30.4–96.5 ng g^{-1}) were relatively low and pose no environmental concerns according to North American marine sediment quality guidelines. No correlations were found between Hg and mud or organic matter, suggesting that these variables do not influence the concentration and spatial distribution of this element in sediments from NCBC.

Key words: Baja California, contamination, marine sediment, mercury.

Introducción

El conocimiento de la distribución de los metales traza en los sedimentos marinos es importante debido a que éstos son sumideros de sustancias de origen natural y antropogénicas, mismas que se preservan en las partículas de los sedimentos o son recicladas hacia la columna de agua (Fergusson 1990). Uno de los metales más tóxicos para la biosfera es el Hg (Lacerda y Solomons 1998), el cual tiene una gran afinidad con la fase particulada (Hurley *et al.* 1994) y, en sedimentos costeros contaminados, su concentración comúnmente evidencia la evolución histórica de la contaminación con este metal (Gobeil y Cossa 1993). Por lo tanto, la información en este contexto es importante para identificar el riesgo potencial de contaminación y toxicidad de Hg para el medio marino y los seres humanos (Besada *et al.* 2006, Cecilio *et al.* 2006).

Introduction

Knowledge of trace metal distribution in marine sediments is important since they act as sinks for substances of natural and anthropogenic origin, which are preserved in sedimentary particles and recycled into the water column (Fergusson 1990). Mercury, one of the most toxic metals to the biosphere (Lacerda and Solomons 1998), has a great affinity to the particulate phase (Hurley *et al.* 1994). In contaminated coastal sediments, its concentration is an indication of the historical evolution of Hg pollution (Gobeil and Cossa 1993). Information in this context is therefore relevant to identify the potential risk of Hg contamination and toxicity in the marine environment and humans (Besada *et al.* 2006, Cecilio *et al.* 2006).

Mass balance studies of Hg have shown that its global cycle has been significantly modified by anthropogenic

Los estudios de balance de masas del Hg han demostrado que su ciclo global se ha modificado significativamente por las actividades antropogénicas (Schlesinger 1997). En consecuencia, el Hg se acumula en la cadena alimenticia acuática (Lacerda y Solomons 1998) y en los sedimentos (Shi *et al.* 2005). Debido a su largo tiempo de residencia en la atmósfera (~1.2 años) y al transporte eólico, se han detectado altas concentraciones de Hg en el fondo de los océanos, la Antártida, el Ártico y la atmósfera misma (Fergusson 1990).

Las investigaciones sobre Hg en sedimentos de la Cuenca del Sur de California (CSC) se han limitado a estudiarlo desde Punta Concepción (California, EUA), hasta la frontera entre Baja California, México y California, EUA, donde se estima que 50% de esta cuenca está enriquecida antropogénicamente por Cd, Cr, Cu, Pb, Ag, Zn y posiblemente por Hg (Schiff y Gossett 1998). En la costa noroccidental de Baja California (CNBC), no obstante que existen antecedentes de estudios sobre el Hg en la región norte, en un núcleo anóxico extraído de la dársena del Puerto de Ensenada, Baja California (Carreón-Martínez *et al.* 2001, 2002), y otro al sur de la frontera México-EUA a 1257 m de profundidad (Nava-López and Huerta-Díaz 2001), no existen estudios sobre la distribución espacial y enriquecimiento de Hg en sedimentos superficiales.

En el área costera a ambos lados de la frontera California-Baja California 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, dragado de materiales en puertos, aportes por vía atmosférica, residuos peligrosos y descargas de plantas termoeléctricas y astilleros, entre otras (Schiff 2000, Steinberger y Stein 2004). Los estudios muestran que dependiendo de la descarga de Hg y de la dinámica del ecosistema, el Hg en los sedimentos puede estar presente en concentraciones altas o disperso en una área amplia (Hinton y Veiga 2001, Moreno *et al.* 2005).

En California se localizan cuatro plantas municipales de tratamiento de aguas domésticas, las cuales en 1998 tuvieron un volumen de emisión de 1602×10^9 L y una descarga de 30 kg de Hg a la CSC (Steinberg y Schiff 2003). Por otra parte, en el área de estudio en la CNBC sólo se localiza una planta municipal de tratamiento de aguas residuales domésticas, en Tijuana, cuyas emisiones son descargadas al mar, pero no cuenta con mediciones de descarga de Hg. Históricamente las plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas del sur de California, y de Baja California, han sido consideradas como una fuente primaria de contaminantes a la zona costera (Steinberg y Stein 2004, Orozco-Borbón *et al.* 2006). Por ello es posible que los aportes de Hg por estas descargas domésticas, además de los provenientes del flujo atmosférico, sean detectados en forma de un gradiente norte-sur de concentraciones de este elemento en los sedimentos marinos superficiales de la CNBC.

Los objetivos de esta investigación fueron: (1) caracterizar la distribución espacial de Hg en los sedimentos; (2) identificar sitios de enriquecimiento de Hg en los sedimentos; (3)

activities (Schlesinger 1997). Consequently, Hg is accumulated in the aquatic food chain (Lacerda and Solomons 1998) and in sediments (Shi *et al.* 2005). Due to its long residence time in the atmosphere (~1.2 years) and aeolian transport, high concentrations of Hg have been detected in ocean bottoms, the Antarctic, the Arctic and the atmosphere itself (Fergusson 1990).

Studies of Hg in sediments from the Southern California Bight (SCB) have focused on the area between Point Conception (California, USA) and the US/California-Mexico/Baja California border. It has been estimated that 50% of the SCB is anthropogenically enriched with Cd, Cr, Cu, Pb, Ag, Zn and, possibly, Hg (Schiff and Gossett 1998). Though Hg concentrations have been evaluated on the northwest coast of Baja California (NCBC) in anoxic sediment cores collected from Ensenada harbour (Carreón-Martínez *et al.* 2001, 2002) and at 1257 m water depth just south of the US-Mexico border (Nava-López and Huerta-Díaz 2001), information is lacking on the spatial distribution and enrichment of Hg in surface sediments from this area.

Several sources of pollution have been identified in the coastal area on both sides of the California-Baja California border, including domestic and industrial wastewater discharges, stormwater runoff from highly urbanized areas, dredged material from ports, atmospheric inputs, dangerous residuals, discharges from thermoelectric plants and shipyards, among others (Schiff 2000, Steinberger and Stein 2004). Studies show that depending on the Hg discharge and the ecosystem dynamics, in sediments this metal can occur in high concentrations or dispersed over a wide area (Hinton and Veiga 2001, Moreno *et al.* 2005).

In California, four municipal wastewater treatment plants discharged a volume of 1602×10^9 L and 30 kg of Hg into the SCB in 1998 (Steinberg and Schiff 2003). Along the CNBC, only one municipal treatment plant discharges into the sea (at Tijuana), but Hg concentrations have not been determined. Historically, the southern California and Baja California wastewater treatment plants have been considered major sources of coastal pollution (Steinberg and Stein 2004, Orozco-Borbón *et al.* 2006). Thus, Hg inputs from domestic discharges, as well as those from the atmospheric flow, should show a north-south concentration gradient in marine surface sediments of the CNBC.

This study aimed to (1) characterize the spatial distribution of Hg in sediments, (2) identify sites with Hg-enriched sediments, and (3) examine the geochemical factors associated with Hg concentrations and analyze their influence on its spatial distribution. The information generated should be of use in implementing and supporting government protection policies for the coastal environment, and can serve as reference to determine the evolution of potential Hg contamination along the CNBC, a region currently characterized by high industrial and socioeconomical development.

examinar factores geoquímicos asociados con la concentración de Hg y analizar su influencia sobre su distribución espacial. La información aquí generada será de utilidad para implementar y apoyar políticas gubernamentales relacionadas con la protección del ambiente costero, así como servirá de referencia para conocer la evolución de la contaminación potencial por Hg en la CNBC, una región que se caracteriza actualmente por un alto desarrollo industrial y socioeconómico.

Materiales y métodos

Descripción del área de estudio

El área de estudio comprende la zona costera del norte de Baja California, localizada desde la frontera México-EUA (Baja California-California) hasta la localidad de Punta Salsipuedes (fig. 1). Esta área se encuentra dentro de la parte sur de la región conocida como la CSC. La hidrodinámica del área es compleja, con un patrón de corrientes dominado por el Sistema de la Corriente de California que transporta aguas de norte a sur (Lynn *et al.* 1982). El lecho marino de la CSC está formado principalmente por fondos de arena y sedimento lodoso, y sobre la plataforma continental predominando los sedimentos arenosos (Dailey *et al.* 1993). El medio ambiente oceánico de la CSC varía decadalmente (Smith 1995), durante los eventos de El Niño (anormalidad tibia) y la Niña (anormalidad 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 de tipo mediterráneo con veranos secos y cálidos e inviernos húmedos y fríos (Carlucci *et al.* 1986), y la precipitación pluvial es escasa.

Recolecta de sedimentos

Durante agosto de 1998 se realizó la recolecta de sedimentos superficiales en 37 estaciones de la CNBC (fig. 1) a bordo del barco *Alguita* propiedad de la Algalita Marine Research Foundation de Long Beach, California, EUA. Este estudio formó parte de un programa simultáneo con instituciones estadounidenses denominado "Bight 98". La distribución de las estaciones de muestreo se determinó de acuerdo con un diseño estratificado respecto a la profundidad previamente descrito por Stevens (1977). Además, para identificar diferencias latitudinales en la distribución espacial de Hg el área de estudio se dividió en tres zonas, norte, centro y sur, las cuales incluyeron las estaciones 1–14, 15–31 y 32–37, respectivamente. Para la obtención de sedimentos se utilizó una draga Van Veen, de la cual se recolectó sedimento superficial (primeros 3 cm) de la parte central de la draga mediante cucharas de plástico. El sedimento se almacenó en tubos de centrifuga de polipropileno de 50 mL. Posteriormente, las muestras se congelaron hasta su análisis. Todo el material utilizado en los análisis y en la recolecta de sedimentos fue previamente lavado con jabón libre de fosfatos, enjuagado con agua destilada y dejado durante 24 h

Material and methods

Description of the study area

The study area comprises the coastal zone off northwestern Baja California, from the US-Mexico border south to Punta Salsipuedes (fig. 1). This hydrodynamically complex area is located in the southern part of the SCB. The flow pattern is dominated by the California Current System, transporting water from the north to the south (Lynn *et al.* 1982). Sandy and muddy bottoms predominate in the SCB, while sandy sediments predominate on the shelf (Dailey *et al.* 1993). The oceanic environment of the SCB varies every ten years (Smith 1995), during the El Niño (warm anomaly) and La Niña (cold anomaly) events. The SCB is an ecosystem rich in organisms, having close to 5000 invertebrate species, 480 fish species and 195 bird species (Dailey *et al.* 1993). The region has a Mediterranean climate with hot, dry summers and cold, wet winters (Carlucci *et al.* 1986); rainfall is scant.

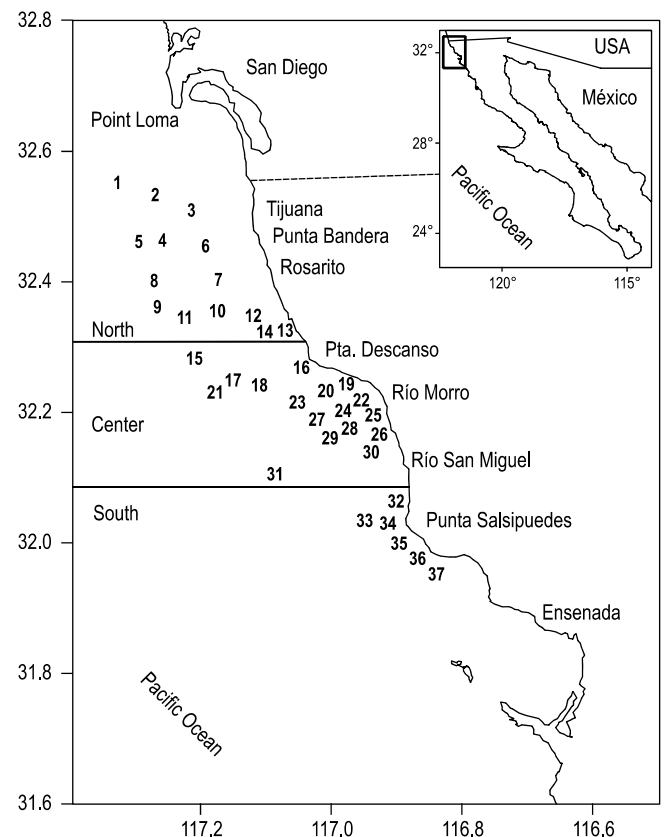


Figura 1. Área de estudio y estaciones de muestreo de sedimentos superficiales en las zonas norte, centro y sur de la costa noroccidental de Baja California (agosto de 1988).

Figure 1. Study area and surface sediment sampling stations in the northern, central and southern zones of the northwest coast of Baja California (August 1998).

en una solución de HCl al 5% (material de plástico) y HNO₃ al 5% (material de vidrio). Posteriormente el material fue enjuagado tres veces con agua grado Mili-Q y secado a temperatura ambiente. Las muestras de sedimento se secaron a 70°C por 72 h.

Análisis químico y cuantificación de Hg y Fe en sedimento

Para la digestión y cuantificación de Hg se pesaron 0.5 g de sedimento seco en vasos de precipitado de 30 mL, a los cuales se les agregaron 3 mL de HNO₃, 9 mL de HCl (ambos grado metal traza) y 5 mL de K₂Cr₂O₇, este último para mantener al Hg oxidado (Hg²⁺) y prevenir su reducción. Para evitar reacciones violentas durante el calentamiento, se dejó que la mezcla de ácidos y el sedimento permanecieran a temperatura ambiente durante 12 h. Posteriormente se digirieron durante 4 h a reflujo constante a una temperatura de 100 ± 5°C (con un vidrio de reloj sobre cada vaso). Inmediatamente después, se aforó a 50 mL con agua deionizada. La cuantificación de Hg se realizó por medio de un espectrofotómetro de absorción atómica (Varian modelo SpectraAA 220 equipado con un accesorio de generación de vapor VGA-77), usando la técnica de vapor frío, con un límite de detección de Hg de 9 ng g⁻¹. El análisis de Fe se realizó de acuerdo al método 3050B descrito por la Environmental Protection Agency (EPA 1996) y su cuantificación se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica (Thermo Jarell Ash modelo Smith Hieftje 12) mediante el uso de flama aire-acetileno, con un límite de detección de Fe de 0.8 µg g⁻¹.

Para evaluar la calidad de los procedimientos analíticos empleados, por cada 10 muestras de sedimento se analizaron blancos de procedimiento. El material de referencia usado fue el Marine Estuarine Standard Sediment MESS-3 (National Research Council of Canada), el cual presenta valores medios certificados de 91 ± 9 ng g⁻¹ y 43,400 ± 1100 µg g⁻¹ para Hg y Fe, respectivamente. Los resultados del análisis del MESS-3 en este trabajo fueron de 89 ± 1 ng g⁻¹ para Hg y 38,968 ± 2211 µg g⁻¹ para Fe, lo que representa recuperaciones de 97.8% y 89.7%, respectivamente.

Características del sedimento

El análisis de la distribución del tamaño de grano se realizó mediante un analizador láser/tungsteno de partículas (Horiba LA-910) de acuerdo a la metodología descrita por Daessle *et al.* (2002). Para el análisis de la materia orgánica se utilizó un microanalizador elemental (LECO modelo CHNS-932).

Resultados

La concentración de Hg y los porcentajes de Fe, lodos y materia orgánica en los sedimentos estudiados se presentan en la tabla 1. El promedio de concentración de Hg para las 37 estaciones en la CNBC fue de 58.2 ng g⁻¹ con un intervalo de 30.4–96.5 ng g⁻¹. El valor máximo se encontró en la zona norte

Sediment collection

Surface sediments were collected in August 1998 at 37 stations along the NCBC (fig. 1), aboard the R/V *Alguita* of the Algalita Marine Research Foundation based at Long Beach, California. This study was conducted as part of the “Bight 98” simultaneous sampling survey with American institutions. The distribution of the sampling stations was determined according to a depth-related stratified design previously described by Stevens (1977). To identify latitudinal differences in the spatial distribution of Hg, the study area was divided into three zones: northern, central and southern, which included stations 1–14, 15–31 and 32–37, respectively. Samples were obtained using a Van Veen grab. Surface sediments (first 3 cm) were collected with plastic spoons from the central part of the grab. The sediment was stored in 50-mL polypropylene centrifuge tubes and frozen until further laboratory analysis. All materials used in the collection and analysis were first washed with phosphate-free soap, rinsed with distilled water and soaked for 24 h in either a 5% HCl solution (plastic) or a 5% HNO₃ solution (glass), and then rinsed three times with Milli-Q water and dried at room temperature. Sediment samples were dried at 70°C for 72 h.

Chemical analysis and quantification of Hg and Fe in sediment

For the digestion and quantification of Hg, 0.5 g of dry sediment were weighed in 30-mL beakers, to which 3 mL of HNO₃, 9 mL HCl (both trace-metal grade) and 5 mL of K₂Cr₂O₇ were added, the last to maintain the metal oxidized (Hg²⁺) and prevent its reduction. To avoid violent reactions during heating, the acid and sediment mixtures were kept at room temperature for 12 h. They were then digested for 4 h at constant reflux at a temperature of 100 ± 5°C (with a watch glass covering each beaker). Immediately afterwards, they were brought to a volume of 50 mL with deionized water. Mercury was measured using cold-vapour atomic absorption spectroscopy (Varian SpectraAA 220 equipped with a VGA-77 vapor generator accessory), with a Hg detection limit of 9 ng g⁻¹. Iron was analyzed according to method 3050B described by the US Environmental Protection Agency (EPA 1996), and quantified in an air-acetylene flame atomic absorption spectrophotometer (Thermo Jarell Ash, Smith Hieftje 12), with a Fe detection limit of 0.8 µg g⁻¹.

To evaluate the quality of our analytical procedures, blanks were analyzed for every ten sediment samples. Marine Estuarine Standard Sediment MESS-3 (National Research Council of Canada) was used as reference material, with certified mean values of 91 ± 9 ng g⁻¹ for Hg and 43,400 ± 1100 µg g⁻¹. In this study, the MESS-3 analysis results were 89 ± 1 ng g⁻¹ for Hg and 38,968 ± 2211 µg g⁻¹ for Fe, which indicates recoveries of 97.8% and 89.7%, respectively.

Tabla 1. Sitios de muestreo de sedimento superficial, concentración de Hg (ng g^{-1}), porcentajes de Fe, lodos (sedimento $<63 \mu\text{m}$) y materia orgánica en la costa noroccidental de Baja California (agosto de 1998).**Table 1.** Surface sediment sampling stations, concentration of Hg (ng g^{-1}), and percentages of Fe, mud (sediment $<63 \mu\text{m}$) and organic matter on the northwest coast of Baja California (August 1998).

Station	Zone	Hg	Fe	Mud	Organic matter
1	Northern	57.54	1.52	13.15	1.16
2	Northern	45.58	1.08	2.04	0.40
3	Northern	33.91	0.79	0.82	0.16
4	Northern	88.48	0.76	2.91	0.40
5	Northern	65.84	0.65	4.91	4.40
6	Northern	38.83	0.59	1.52	0.23
7	Northern	70.58	0.53	1.25	0.19
8	Northern	96.46	2.42	40.85	1.10
9	Northern	48.02	1.42	66.18	1.49
10	Northern	48.75	1.67	15.34	0.64
11	Northern	54.19	1.06	13.44	1.22
12	Northern	68.74	2.11	38.30	1.17
13	Northern	35.45	1.00	5.65	0.43
14	Northern	49.27	1.94	14.13	0.74
15	Central	89.51	1.67	10.05	Not analyzed
16	Central	32.50	0.96	2.53	0.34
17	Central	78.41	2.47	1.84	Not analyzed
18	Central	35.77	1.88	61.76	1.64
19	Central	53.37	0.99	13.81	0.64
20	Central	51.56	2.01	25.34	1.36
21	Central	36.63	2.00	17.89	Not analyzed
22	Central	56.50	1.71	31.77	1.09
23	Central	46.66	2.30	42.16	2.74
24	Central	60.83	1.61	22.47	1.17
25	Central	72.93	1.77	36.16	1.54
26	Central	89.05	0.90	17.46	0.76
27	Central	30.41	2.35	21.99	2.22
28	Central	47.96	1.31	18.50	0.71
29	Central	91.89	3.45	24.63	2.50
30	Central	39.21	2.16	37.75	1.08
31	Central	65.90	3.24	4.01	8.57
32	Southern	57.50	2.20	30.00	1.37
33	Southern	60.66	0.61	2.19	0.17
34	Southern	63.67	1.08	12.11	2.80
35	Southern	61.74	3.43	11.98	3.59
36	Southern	59.25	1.43	19.44	3.39
37	Southern	69.56	1.88	31.61	3.15
Mean		58.19	1.65	31.6	1.47
Standard deviation		17.98	0.77	16.5	1.64
Range of values		30.41–96.46	0.53–3.45	0.82–66.1	0.16–8.57

(estación 8) comprendida frente a Rosarito y el mínimo en la parte media de la zona centro (estación 27), entre Río Morro y Río San Miguel. El promedio de la concentración de este elemento en la zona norte fue de 57.3 ng g^{-1} , en la zona centro de 57.6 ng g^{-1} y en la zona sur de 62.1 ng g^{-1} (fig. 2a). En cuanto a la distribución de Hg, la zona norte presentó los valores máximos en las estaciones 4 (88.5 ng g^{-1}) y 8 (96.5 ng g^{-1}), en la zona centro en las estaciones 15 (89.5 ng g^{-1}), 26 (89 ng g^{-1}) y 29 (91.9 ng g^{-1}), y en la zona sur las concentraciones de Hg se mantuvieron relativamente constantes en todas las estaciones ($57.5\text{--}69.6 \text{ ng g}^{-1}$).

El promedio del porcentaje de lodos ($<63 \mu\text{m}$) en la CNBC fue de 31.6% con un valor máximo de 66.1% en la estación 9 de la zona norte, frente a Rosarito, y un valor mínimo de 0.8% en la estación 3 de la zona norte cercana a la frontera con California, EUA. El promedio del porcentaje de lodos de cada zona fue 15.8% para la zona norte, 22.9% para la zona centro y 17.9% para la zona sur (fig. 2b). El promedio del porcentaje de materia orgánica en la CNBC fue de 1.5% con un valor máximo de 8.6% en la estación 31, localizada en la zona centro frente a Río San Miguel, y un valor mínimo de 0.2% en la estación 7, en la zona norte frente a Rosarito, Baja California, México. Los promedios de los porcentajes de materia orgánica de cada zona fueron 1.0% para la zona norte, 1.9% para la zona centro y 2.4% para la zona sur (fig. 2c).

Discusión

En general, las concentraciones de Hg en los sedimentos superficiales de la CNBC (tabla 1) fueron bajas y están dentro de los niveles considerados como naturales ($50\text{--}80 \text{ ng g}^{-1}$) en sedimentos marinos (Fujii 1976). El valor medio de Hg (58.2 ng g^{-1}) encontrado en este estudio fue similar a la concentración media de 50.0 ng g^{-1} encontrada en sedimentos de la CSC (Schiff 2000), así como también, a los 60 ng g^{-1} reportados para la Bahía de San Francisco, California (Hornberger *et al.* 1999) y los 59 ng g^{-1} encontrados en el Mar de Yatsushiro (Tomiyasu *et al.* 2000). Por otro lado, el valor máximo de Hg en este estudio (96.5 ng g^{-1}) fue menor que en lugares considerados como impactados como el Golfo de Trieste, el cual alcanza concentraciones de Hg de 3038 ng g^{-1} en sedimentos (Covelli *et al.* 2001), o la Bahía de Minamata, en el Mar de Yatsushiro en Japón, cuyos sedimentos superficiales alcanzan concentraciones de Hg de 3460 ng g^{-1} (Tomiyasu *et al.* 2000). Las concentraciones de Hg en el área también son menores a los valores de referencia establecidos para depósitos marinos no contaminados como los del Mar Tirreno, con valores de $1.62 \mu\text{g g}^{-1}$ (Bargagli *et al.* 1988), o los del Mar Shirami con valores de $0.06\text{--}0.55 \mu\text{g g}^{-1}$ (Takeuchi 1972) y también son menores al promedio de abundancia de este elemento en rocas sedimentarias ($0.4 \mu\text{g g}^{-1}$, Turekian y Wedepohl 1961). La comparación del valor máximo de Hg encontrado en este estudio (96.5 ng g^{-1}) con los valores de la guía de calidad de Hg en sedimento marino del National Status and Trends Program de la Administración Nacional del Océano y la Atmósfera (NOAA) de los EUA (Long *et al.* 1995) correspondientes a

Sediment characteristics

Grain-size distribution analysis was performed on a laser/tungsten particle analyzer (Horiba LA-910) following the procedure described by Daessle *et al.* (2002). Organic matter analysis was undertaken using an elemental microanalyzer (LECO CHNS-932).

Results

The concentration of Hg and the percentages of Fe, mud and organic matter in the sediments analyzed are shown in table 1. Mean Hg concentration for the 37 stations sampled along the NCBC was 58.2 ng g^{-1} , with values ranging from 30.4 to 96.5 ng g^{-1} . The maximum value was recorded in the northern zone, at station 8 off Rosarito, and the minimum in the middle of the central zone, at station 27 between the Morro and San Miguel rivers. Mean Hg concentrations in the northern, central and southern zones were 57.3 , 57.6 and 62.1 ng g^{-1} , respectively (fig. 2a). Regarding Hg distribution, the maximum concentrations in the northern zone occurred at stations 4 (88.5 ng g^{-1}) and 8 (96.5 ng g^{-1}), and in the central zone at stations 15 (89.5 ng g^{-1}), 26 (89 ng g^{-1}) and 29 (91.9 ng g^{-1}), while in the southern zone the Hg concentrations remained relatively constant at all stations ($57.5\text{--}69.6 \text{ ng g}^{-1}$).

Mean mud ($<63 \mu\text{m}$) percentage for the NCBC was 31.6%, with a maximum value of 66.1% at station 9 in the northern zone, off Rosarito, and a minimum value of 0.8% at station 3 in the northern zone, close to the border. Mean mud percentages per zone were 15.8%, 22.9% and 17.9% for the northern, central and southern zones, respectively (fig. 2b). Mean organic matter percentage for the NCBC was 1.5%, with a maximum value of 8.6% at station 31 in the central zone, off the San Miguel River, and a minimum value of 0.2% at station 7 in the northern zone, off Rosarito. Mean organic matter percentages per zone were 1.0%, 1.9% and 2.4% for the northern, central and southern zones, respectively (fig. 2c).

Discussion

In general, the concentrations of Hg in surface sediments of the NCBC (table 1) were low and within the limits considered natural ($50\text{--}80 \text{ ng g}^{-1}$) for marine sediments (Fujii 1976). The mean Hg concentration (58.2 ng g^{-1}) found in this study is similar to the mean values of 50.0 ng g^{-1} reported for SCB sediments (Schiff 2000), of 60 ng g^{-1} for San Francisco Bay (Hornberger *et al.* 1999), and of 59 ng g^{-1} for Yatsushiro Sea (Tomiyasu *et al.* 2000). Our maximum Hg concentration value (96.5 ng g^{-1}) was lower than that reported for other impacted sites such as Minamata Bay (Yatsushiro Sea) or the Gulf of Trieste, where sediment Hg levels of 3460 and 3038 ng g^{-1} , respectively, have been recorded (Tomiyasu *et al.* 2000, Covelli *et al.* 2001). Our Hg concentrations were also lower than the reference values established for uncontaminated

efectos de toxicidad bajos (150 ng g^{-1}) y medios (710 ng g^{-1}), sugiere que la CNBC es una zona que no está impactada antropogénicamente con este elemento.

El análisis de varianza de Kurskal-Wallis mostró que no hubo diferencias significativas ($P < 0.05$) entre las concentraciones medias de Hg en sedimentos superficiales de las zonas norte, centro y sur de la CNBC (fig. 2a). Este comportamiento sugiere que las concentraciones de Hg en los sedimentos de estas zonas posiblemente están regidas por procesos naturales, los cuales mantienen un equilibrio entre la entrada y la salida de Hg de los sedimentos. Los resultados muestran una mayor variabilidad espacial de la concentración de Hg en los sedimentos superficiales de la zona norte y centro (fig. 2a), la cual podría atribuirse a una variabilidad natural asociada a la mezcla física de los sedimentos por organismos y eventualmente a la movilización post-depositacional de Hg en los sedimentos (Ramalhosa *et al.* 2005).

Por otro lado, la distribución espacial de Hg en sedimentos de la CNBC no resultó de acuerdo con la hipótesis inicial de este estudio en la cual se esperaba un gradiente norte-sur en la concentración de Hg en la zona estudiada. Este comportamiento se esperaba debido a la dispersión del Hg aportado por las plantas de tratamiento del sur de California y Tijuana, el cual podría ser transportado de las costas de California a las de Baja California por el Sistema de la Corriente de California dominante en la región.

Se ha encontrado que el sistema redox en los sedimentos juega un papel importante en la biogeoquímica del Hg. Por ejemplo, en condiciones reductoras o anóxicas el Hg tenderá a formar complejos estables con el ion sulfuro, disminuyendo su solubilidad y biodisponibilidad, incrementando así su concentración en los sedimentos (Jackson 1997). En contraste, en la interface óxico-anóxica o en sedimentos con un alto contenido de oxígeno, el Hg permanece en formas solubles y biodisponibles, de tal manera que las bacterias reductoras de sulfato lo pueden metilar formando el metilmercurio (Compeau y Bartha 1985), que a su vez puede ser difundido fuera de los sedimentos hacia la columna de agua. Dada la gran variabilidad y las bajas concentraciones de Hg en los sedimentos de la CNBC es muy posible que se estén presentando las formas solubles de Hg, disminuyendo así, debido a su difusión, la concentración de Hg en los sedimentos. Además, las bajas concentraciones de Hg en la CNBC también pueden ser consecuencia de la ausencia de fuentes antropogénicas importantes. Se ha encontrado que las descargas de aguas residuales (como las que hay en la zona) son importantes fuentes de algunos metales pesados; en el caso del Hg se ha demostrado que no lo son tanto (Balcom *et al.* 2005). Por el contrario, la quema de carbón (principalmente en las plantas generadoras de energía eléctrica) es una de las fuentes antropogénicas que más Hg aporta al ambiente (Pacyna y Pacyna 2002). Sin embargo, y 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 (de mar hacia tierra), impide que ese Hg sea transportado a la CNBC.

marine deposits like those of the Tyrrhenian Sea ($1.62 \mu\text{g g}^{-1}$, Bargagli *et al.* 1988) or the Shirami Sea ($0.06\text{--}0.55 \mu\text{g g}^{-1}$, Takeuchi 1972), and the mean abundance of this element in sedimentary rocks ($0.4 \mu\text{g g}^{-1}$, Turekian and Wedepohl 1961). The comparison of the maximum Hg value found in this study (96.5 ng g^{-1}) with the American quality guidelines given by the NOAA's National Status and Trends Program (Long *et al.* 1995) for low and medium toxic effects of Hg in marine sediment (150 and 710 ng g^{-1} , respectively), revealed that the CNBC is not an area anthropogenically impacted by this element.

A Kurskal-Wallis analysis of variance indicated that there were no significant differences ($P < 0.05$) among the mean concentrations of Hg in surface sediments from the northern, central and southern zones of the study area (fig. 2a). This behaviour suggests that these Hg levels may be governed by natural processes, which maintain an equilibrium between the input and output of Hg in sediments. Our results show greater spatial variability in Hg concentrations of sediments from the northern and central zones (fig. 2a), possibly due to a natural variability associated with the physical mixing of sediments by

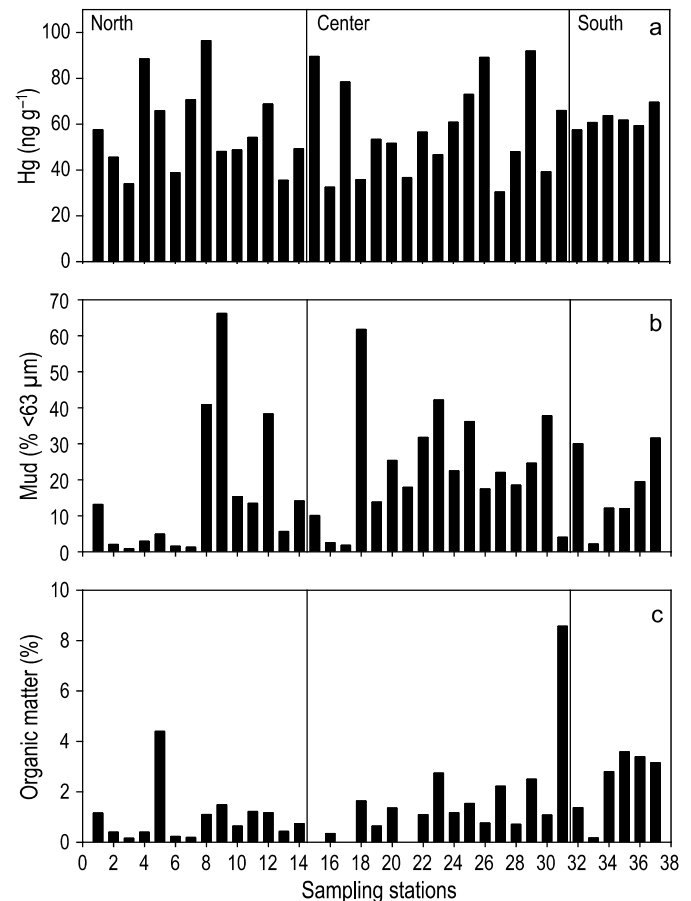


Figura 2. Distribución espacial de Hg, lodos y materia orgánica en la costa noroccidental de Baja California (agosto de 1998).

Figure 2. Spatial distribution of Hg, mud and organic matter on the northwest coast of Baja California (August 1998).

Para la determinación del enriquecimiento de Hg en los sedimentos de la CNBC se desarrolló una relación de línea base Fe-metal de acuerdo con Schiff y Weisberg (1999) y Noblet *et al.* (2003). Según estos autores, tal relación de línea base representa la predicción de las que se consideran como concentraciones naturales del metal en cuestión, por lo que cualquier desviación mas allá de ciertos límites (intervalo de predicción al 99%) significaría un enriquecimiento o contaminación por dicho metal. Los resultados muestran cuatro estaciones enriquecidas (4, 8, 15, 26), dos ubicadas en la zona norte, y dos en la parte central del área de estudio (fig. 3). Estos resultados indican que los escasos enriquecimientos por Hg no están distribuidos homogéneamente en el área de estudio, sino que están restringidos a ciertas áreas como posibles centros temporales de deposición natural.

Los resultados muestran que tanto el porcentaje de lodos (<63 μm) como el de materia orgánica presentan amplios intervalos de variación (0.82–66.1% y 0.16–8.57%, respectivamente) en el sedimento superficial recolectado en la CNBC (tabla 1). De acuerdo con Summers *et al.* (1996) y Zhang *et al.* (2002), el área superficial de las partículas en los sedimentos depende del tamaño de grano y controla los procesos de adsorción de los metales al sedimento. Por otra parte, existen estudios antecedentes que demuestran que la significativa correlación entre metales pesados y materia orgánica en los sedimentos indica que la adsorción del elemento a la materia orgánica es una ruta viable de entrada de los metales a los sedimentos (Daka *et al.* 2003). En este estudio la concentración de Hg no estuvo correlacionada significativamente ($P < 0.05$) con los contenidos de lodos ni de materia orgánica, lo que sugiere que estas variables no influyen en la concentración y distribución de Hg en los sedimentos de la CNBC. Mora *et al.* (2004), en su estudio sobre sedimentos del Mar Caspio, muestran también que el Hg no estuvo asociado con el material de grano fino ni con el contenido de carbonatos en los sedimento. En la CNBC los lodos y la materia orgánica estuvieron correlacionados significativamente entre sí ($P < 0.05$), lo que refleja la afinidad de la materia orgánica para adherirse a las partículas de sedimento fino (limos y arcillas).

Referencias

- Balcom PH, Fitzgerald WF, Vandalb GM, Lamborgc CH, Rolfhusd KR, Langer CS, Hammerschmidt CR. 2004. Mercury sources and cycling in the Connecticut River and Long Island Sound. *Mar. Chem.* 90: 53–74.
- Bargagli R, Ferrara R, Maseri BE. 1988. Assessment of mercury distribution and partitioning in recent sediments of the western Mediterranean basin. *Sci. Total Environ.* 72: 122–130.
- Besada V, González JJ, Schulze F. 2006. Mercury, cadmium, lead, arsenic, copper and zinc concentrations in albacore, yellowfin tuna and bigeye tuna from the Atlantic Ocean. *Cienc. Mar.* 32: 434–445.
- Carlucci AF, Eppley RW, Beers JR. 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, pp. 1–12.

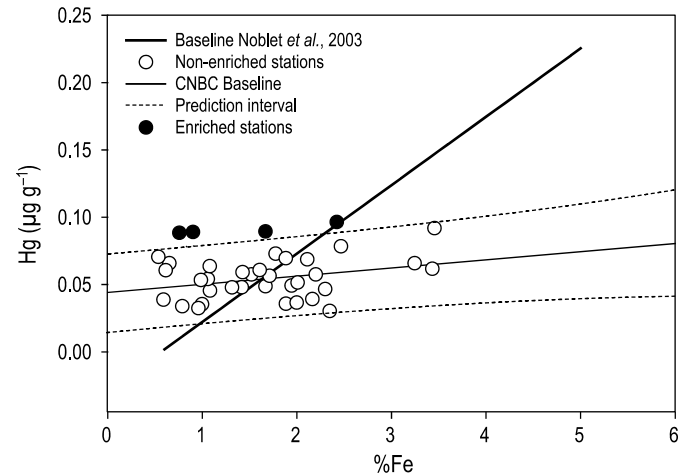


Figura 3. Relaciones de línea base Hg-Fe para la Cuenca del Sur de California y la costa noroccidental de Baja California (agosto de 1988). Las estaciones dentro del intervalo de predicción (○) se consideran no enriquecidas y las estaciones por arriba del intervalo de predicción (●) se consideran enriquecidas.

Figure 3. Mercury-iron baseline relations for the Southern California Bight and northwest coast of Baja California (August 1998). The stations within the prediction interval (○) are considered non-enriched, while those above the prediction range (●) are considered enriched.

organisms and eventually to a postdepositional mobilization of Hg (Ramalhosa *et al.* 2005).

The spatial distribution of Hg in sediments of the NCBC did not support our initial hypothesis of a north-south concentration gradient in the study area. This behaviour was expected due to the possible southward dispersion of the Hg inputted by the southern California and Tijuana treatment plants since this area is directly influenced by the California Current System.

Reduction/oxidation processes in sediments play an important role in the biogeochemistry of Hg. For example, under reducing or anoxic conditions, Hg will tend to form stable complexes with the sulphide ion, decreasing its solubility and bioavailability and increasing its concentration in sediments (Jackson 1997). In contrast, at the oxic/anoxic interface or in sediments with high oxygen content, Hg occurs in soluble and bioavailable forms that sulphate-reducing bacteria can convert to methylmercury (Compeau and Bartha 1985), which can be diffused out of the sediments and into the water column. Given the high variability and low concentrations of Hg in sediments from the NCBC, the occurrence of the soluble forms of Hg is highly likely, thus decreasing, via diffusion, the levels of Hg in sediments. Moreover, the low Hg concentrations in the study area can also be attributed to the absence of significant anthropogenic sources. Studies have shown that wastewater discharges (such as those found in the area) are important sources of some heavy metals, though not particularly so in the case of Hg (Balcom *et al.* 2005). Carbon burning, however, especially at electricity generating plants, is one of the main anthropogenic sources of Hg emission into the atmosphere (Pacyna and Pacyna 2002). Though important carbon-burning

- Carreón-Martínez LB, Huerta-Díaz MA, Nava-López C, Siqueiros-Valencia A. 2001. Mercury and silver concentrations in sediments from the port of Ensenada, Baja California, Mexico. *Mar. Pollut. Bull.* 42: 415–418.
- Carreón-Martínez LB, Huerta-Díaz MA, Nava-López C, Siqueiros-Valencia A. 2002. Levels of reactive mercury and silver from the port of Ensenada, Baja California, Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 68: 138–147.
- Cecilio P, Raimundo J, Canário J, Vale C, Sequeira M. 2006. Relationships between total and organic mercury concentrations in tissues and length of common dolphins (*Delphinus delphis*) from the Portuguese coast. *Cienc. Mar.* 32: 379–387.
- Compeau GC, Bartha R. 1985. Sulfate-reducing bacteria: Principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment. *Appl. Environ. Microbiol.* 50: 498–502.
- Covelli S, Faganeli J, Horvat M, Brambati A. 2001. Mercury contamination of coastal sediments as the result of long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). *Appl. Geochem.* 16: 354–362.
- Daesslé LW, Ramos SE, Carriquiry JD, Camacho VF. 2002. Clay dispersal and the geochemistry of manganese in the northern Gulf of California. *Cont. Shelf Res.* 22: 1311–1323.
- Dailey MD, Anderson JW, Reish DJ, Gorsline DS. 1993. The California Bight: Background and setting. In: Dailey MD, Reish DJ, Anderson JW (eds.), *Ecology of Southern California Bight: A Synthesis and Interpretation*. Univ. California Press, Berkeley, pp. 1–18.
- Daka ER, Allen JR, Hawkins SJ. 2003. Heavy metal contamination in sediment and biomonitors from sites around the Isle of Man. *Mar. Pollut. Bull.* 46: 784–794.
- EPA, Environmental Protection Agency. 1996. Acid digestion of sediments, sludges and soils (method 3050B). Revision 2: 1–12.
- Fergusson JE. 1990. *The Heavy Elements, Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press, Oxford, 614 pp.
- Fujii M. 1976. Mercury distribution in lithosphere and atmosphere. In: Kitamura S, Kondo M, Takizawa Y, Fujii M (eds.), *Mercury*. Kodansha Scientific, Tokyo, 151 pp.
- Gobeil C, Cossa D. 1993. Mercury in sediments and sediment pore water in the Laurentian Through. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 50: 1794–1800.
- Hinton J, Veiga M. 2001. Mercury contaminated sites: A review of remedial solutions. In: *Proceedings of the National Institute for Minamata Disease (NIMD) Forum*, Minamata, Japan, pp. 1–25.
- Hornberger MI, Luoma SN, Van Geen A, Fuller C, Anima R. 1999. Historical trends of metals in the sediments of San Francisco Bay, California. *Mar. Chem.* 64: 39–55.
- Hurley JP, Watras JC, Bloom NS. 1994. Distribution and flux of particulate mercury in four stratified seepage lakes. In: Watras C, Hunckabee (eds.), *Mercury Pollution: Integration and Synthesis*. Lewis Publishers, California, 726 pp.
- Jackson TA. 1997. Long-range atmospheric transport of mercury to ecosystems, and the importance of anthropogenic emissions. A critical review and evaluation of the published evidence. *Environ. Rev.* 5: 99–120.
- Lacerda LD, Solomons W. 1998. *Mercury from gold and silver mining: A chemical time bomb?* Springer Verlag, New York, 146 pp.
- Long ER, Macdonald DD, Smith SL, Calder F.D. 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manage.* 19: 18–97.
- Lynn RJ, Bliss A, Eber LE. 1982. Vertical and horizontal distribution of seasonal mean temperature, salinity, sigma-t, stability, dynamic power plants are found in southern California, the direction of the winds, with a mean northwest component (from sea to land), prevents that Hg from being transported southwards.
- To determine Hg enrichment in sediments from the NCBC, a Fe-metal baseline relation was developed based on Schiff and Weisberg (1999) and Noblet *et al.* (2003). According to these authors, this relation predicts the natural concentrations of the metal in question, so any deviation beyond certain limits (99% prediction interval) indicates enrichment or contamination by that metal. Our results reveal four enriched stations (4, 8, 15, 26), two located in the northern zone and two in the central zone of the study area (fig. 3). These findings indicate that the scant Hg enrichments are not homogeneously distributed in the study area, but that they are restricted to certain areas probably acting as temporal centres of natural deposition.
- Both the percentage of mud (<63 µm) and of organic matter show wide ranges of variation (0.82–66.1% and 0.16–8.57%, respectively) in the surface sediment collected from the NCBC (table 1). According to Summers *et al.* (1996) and Zhang *et al.* (2002), the surface area of sediment particles depends on grain size and controls metal adsorption by sediments. Previous studies have shown that a significant correlation between heavy metals and organic matter in sediments indicates that adsorption of the element onto organic matter is a likely route of entry of metals into sediments (Daka *et al.* 2003). In this study, the Hg concentrations did not correlate significantly ($P < 0.05$) with either the mud or organic matter content, indicating that these variables do not affect the concentration and distribution of this metal in sediments from the NCBC. Mora *et al.* (2004) showed that Hg in coastal sediments of the Caspian Sea did not associate with either the fine-grain material or carbon content. In our study area, however, a significant correlation ($P < 0.05$) was found between mud and organic matter, which shows the affinity of organic matter to adhere to fine sediment particles (mud and clay).

English translation by Christine Harris.

- height, oxygen and oxygen saturation in the California Current, 1950–1978. *Calif. Coop. Oceanic Fish. Invest. Atlas* 30: 513–535.
- Mora S, Sheikholeslami MR, Wyse E, Azemard S, Cassi R. 2004. An assessment of metal contamination in coastal sediments of the Caspian Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 48: 61–77.
- Moreno FN, Anderson CWN, Stewart RB, Robinson BH. 2005. Mercury volatilization and phytoextraction from base-metal mine tailings. *Environ. Pollut.* 136: 341–352.
- Nava-López C, Huerta-Díaz MA. 2001. Grado de piritización de metales traza en sedimentos de la Costa del Pacífico de Baja California, México. *Cienc. Mar.* 27: 289–309.
- Noblet JA, Zeng YZ, Baird R, Gossett RW, Ozretich RJ, Phillips CR. 2003. Southern California Bight 1998 Regional Monitoring program. VI. Sediment Chemistry. Southern California Coastal Water Research Project Report, pp 277 pp.
- Orozco-Borbón MV, Rico-Mora R, Weisberg SB, Noble RT, Dorsey JH, Leecaster MK, McGeech D. 2006. Bacteriological water

- quality along the Tijuana-Ensenada, Baja California, Mexico, shoreline. *Mar. Pollut. Bull.* 52: 1190–1196.
- Pacyna EG, Pacyna JM. 2002. Global emission of mercury from anthropogenic sources in 1995. *Water, Air, Soil Pollut.* 137:149–165.
- Ramalhos E, Pereira E, Vale C, Válega M, Duarte AC. 2005. Distribution of mercury in the upper sediments from a polluted area (Ría de Aveiro, Portugal). *Mar. Pollut. Bull.* 50: 682–697.
- Schiff KC. 2000. Sediment chemistry on the mainland shelf of the Southern California Bight. *Mar. Pollut. Bull.* 40: 268–276.
- Schiff KC, Gossett RW. 1998. Southern California Bight 1994 Pilot Project. III. Sediment Chemistry. Southern California Coastal Water Research Project. Westminster, California, 63 pp.
- Schiff KC, Weisberg SB. 1999. Iron as reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Mar. Environ. Res.* 48: 161–176.
- Schlesinger WH. 1997. Biogeochemistry and Analysis of Global Change. Academic Press, San Diego, California, 588 pp.
- Shi JB, Liang LN, Yuan CG, He B, Jiang GB. 2005. Methylmercury and total mercury in sediments collected from the East China Sea. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 74: 980–987.
- Smith PE. 1995. A warm decade in the Southern California Bight. *Calif. Coop. Oceanic Fish. Invest.* 36: 120–126.
- Steinberg A, Schiff KC. 2003. Characteristics of effluents from large municipal wastewater treatment facilities between 1998 and 2000. In: Weisberg SB, Elmore D (eds.), Southern California Coastal Water Research Project. Biennial Report 2001–2002. Southern California Coastal Water Research Project. Westminster, California, pp. 2–13.
- Steinberg A, Stein ED. 2004. Effluent discharges to the southern California Bight from large municipal waste water treatment facilities in 2001 and 2002. In: Weisberg SB, Elmore D (eds.), Southern California Coastal Water Research Project Biennial Report 2003–2004. Southern California Coastal Water Research Project. Westminster, California, pp. 2–15.
- Stevens DL. 1977. Variable density grid-based sampling designs for continuous spatial population. *Environmetrics* 8: 167–195.
- Summers JK, Wade TL, Engle VD, Malaeb ZA. 1996. Normalization of metal concentrations in estuarine sediments from the Gulf of Mexico. *Estuaries* 19: 581–591.
- Takeuchi T. 1972. Distribution of mercury in the environments of Minamata Bay and the inland Ariake Sea. In: Hartung R, Dinman (eds.), Environmental Mercury Contamination. Ann Arbor Science Publ., 79 pp.
- Tomiyasu T, Nagano A, Yonehara N, Sakamoto H, Rifardi, Oki K, Akagi H. 2000. Mercury contamination in the Yatsushiro Sea, south-western Japan: Spatial variations of mercury in sediment. *Sci. Total Environ.* 257: 121–132.
- Turekian AV, Wedepohl KH. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Am.* 72: 175–192.
- Zhang C, Wang L, Li G, Dong S, Yang J, Wang X. 2002. Grain-size effect on multi-element concentrations in sediments from intertidal flats of Bohai Bay, China. *Appl. Geochem.* 17: 59–68.

*Recibido en junio de 2007;
aceptado en septiembre de 2007.*