

**BIOACUMULACIÓN DE METALES EN MEJILLONES DE CUATRO
SITIOS SELECTOS DE LA REGIÓN COSTERA DE BAJA CALIFORNIA**

**BIOACCUMULATION OF METALS IN MUSSELS FROM FOUR SITES OF
THE COASTAL REGION OF BAJA CALIFORNIA**

Efraín A. Gutiérrez-Galindo*
Julio A. Villaescusa-Celaya
Anabel Arreola-Chimal

Instituto de Investigaciones Oceanológicas
Universidad Autónoma de Baja California
Apartado postal 453
Ensenada, CP 22800, Baja California, México
* E-mail: efrain@bahia.ens.uabc.mx

Recibido en junio de 1999; aceptado en agosto de 1999

RESUMEN

En este estudio se evalúan las concentraciones y variaciones de Cu, Mn, Zn, Al, Cd, Ag, As y Se entre diferentes clases de talla de *Modiolus capax*, residente en Punta Estrella, Bahía de los Ángeles y Santa Rosalía en el Golfo de California, y de *Modiolus modiolus* y *Mytilus californianus*, en la localidad de Bahía Tortugas en el Pacífico. Para este propósito, durante noviembre de 1988 se recolectaron mejillones de estas especies y se realizó una selección de 45 organismos (tres réplicas integradas de 15 individuos cada una), midiendo variables biométricas en talla grande (88–98 mm), talla mediana (70–87 mm) y talla chica (56–66 mm). Por cada grupo de 15 muestras se analizaron estándares de referencia y blancos de procedimiento. Los resultados indican que la distribución geográfica y la acumulación de metales en las diferentes tallas se encuentran influenciadas principalmente por las fuentes de aporte, la biodisponibilidad en cada lugar y la condición biológica de los organismos. Los mejillones presentaron niveles de Cu independientes de la talla en la región, excepto en Santa Rosalía. El Zn, Cd y Se indican una fuerte variabilidad regional y no mostraron una tendencia clara con respecto a la talla de los organismos. El Al mostró una alta variabilidad regional, con una tendencia a acumularse en organismos de talla chica. El As y Se presentaron concentraciones mayores en mejillones de talla grande a mediana, independientemente de la localidad de recolección. El Mn tiende a acumularse en tallas grandes y medianas y mostró una dependencia de la localidad de recolección. Comparativamente, en Bahía Tortugas, *M. californianus* acumula el Cu, Mn y Cd en una proporción tres veces menor que *M. modiolus* al mismo nivel de exposición. En cuanto a la distribución geográfica en el Golfo de California, ésta fue similar para el Mn, Al y Zn, con mayores concentraciones en la parte norte, probablemente debido a que los mejillones se encuentran expuestos a estos metales asociados con el material sedimentario resuspendido en el delta del Río Colorado. El Cd presentó niveles de 70 y 27 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía Tortugas y Bahía de los Ángeles, respectivamente, localidades expuestas a fenómenos de surgencia costera. El Cu presentó niveles relativamente bajos ($<35 \mu\text{g g}^{-1}$), con excepción de Santa Rosalía (89 $\mu\text{g g}^{-1}$), conocida por la explotación minera de Cu realizada en esta zona. El As, Se y Ag presentaron poca variabilidad en el área estudiada, con niveles bajos que reflejan niveles naturales en las localidades estudiadas.

Palabras clave: metales pesados, mejillones, talla, Golfo de California.

ABSTRACT

This study analyzes the concentrations and variations of Cu, Mn, Zn, Al, Cd, Ag, As and Se among different size classes of *Modiolus capax*, from Punta Estrella, Bahía de los Ángeles and Santa Rosalía in the Gulf of California, and of *Modiolus modiolus* and *Mytilus californianus*, from Bahía Tortugas in the Pacific. During November 1988, mussels of these species were collected and 45 organisms were selected (three replicates of 15 organisms each). Their biometric variables were measured: large size (88–98 mm), medium size (70–87 mm) and small size (56–66 mm). The reference standards and procedural blanks were analyzed for each group of 15 samples. The results indicate that the geographic distribution and accumulation of metals in the different sizes are mainly influenced by the sources of input, bioavailability in each place and the biological condition of the organisms. The mussels presented Cu levels independent of size in the region, except at Santa Rosalía. Zn, Cd and Se showed strong regional variability, but no clear trend with respect to the size of the organisms. Al showed high regional variability and a tendency to accumulate in small organisms. As and Se presented higher concentrations in the large to medium mussels, regardless of the sampling site. Mn tended to accumulate in large and medium mussels and was dependent on the sampling site. In Bahía Tortugas, *M. californianus* accumulates Cu, Mn and Cd at a rate three times lower than *M. modiolus* at the same level of exposure. Within the Gulf of California, the geographic distribution of Mn, Al and Zn was similar, with higher concentrations in the northern part. This is probably because the mussels are exposed to these metals through the sedimentary material resuspended in the Colorado River Delta. Cd presented levels of 70 and 27 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía Tortugas and Bahía de los Ángeles, respectively; both sites are exposed to coastal upwelling. Cu presented relatively low levels ($<35 \mu\text{g g}^{-1}$), except at Santa Rosalía (89 $\mu\text{g g}^{-1}$), where Cu is mined. As, Se and Ag presented low variability in the study area, with low levels that reflect natural levels at the sites studied.

Key words: heavy metals, mussels, size, Gulf of California.

INTRODUCCIÓN

Los estudios de la contaminación por metales pesados en el medio ambiente marino tienen el propósito de proteger los ecosistemas marinos costeros, en general, y la salud humana, en particular. Con este fin, se ha propuesto el empleo de organismos centinelas como indicadores biológicos cuantitativos de la contaminación por metales pesados en el medio marino (Goldberg, 1975). Para esto, se han empleado principalmente a moluscos bivalvos, particularmente mejillones, debido a que estos organismos son capaces de bioacumular los metales biodisponibles en el ambiente; además, son recomendados como alternativos a los análisis en sedimentos y agua, porque ofrecen información sobre la fracción biodisponible de estos contaminantes. Las características más importantes que deben presentar los

INTRODUCTION

The purpose of studies on heavy-metal pollution in the marine environment is to protect coastal marine ecosystems, in general, and human health, in particular. Sentinel organisms have been proposed as quantitative biological indicators of heavy-metal pollution in the marine environment (Goldberg, 1975). Bivalve mollusks, particularly mussels, are the organisms most often used, since they can bioaccumulate bioavailable metals in the environment; they are also recommended as alternatives in sediment and water analyses, because they provide information on the bioavailable fraction of these pollutants. In order for an organism to be used as an indicator, it should accumulate the contaminant, be sedentary and representative of a wide area, have a sufficiently long life span so that more than one

organismos para ser empleados como indicadores son: la capacidad de acumular al contaminante, ser sedentario y representativo de una amplia área, ser lo suficientemente longevos para recolectar más de una clase de edad, proveer suficiente tejido para los análisis químicos y tolerar amplios rangos de salinidad (Phillips, 1977; Phillips y Segar, 1986).

En las últimas décadas se han desarrollado programas extensivos de monitoreo de contaminación marina en los que se han utilizado mejillones como organismos centinelas. Entre éstos, destaca el programa iniciado en la década de los setenta, conocido como Mussel Watch (Goldberg *et al.*, 1978; Lauenstein *et al.*, 1990; Beliaeff *et al.*, 1997). Los moluscos bivalvos que con mayor frecuencia se utilizan como indicadores de contaminación son los mejillones del género *Mytilus*, así como ostiones del género *Crassostrea* spp. y *Ostrea* spp. También se han utilizado mejillones del género *Modiolus* en diversos estudios de contaminación por metales pesados en la zona costera (Segar *et al.*, 1971; Julshamn, 1981).

Los metales pesados son constituyentes naturales del agua de mar, y son derivados de la erosión de las rocas, vulcanismo e hidrotermalismo, principalmente. Estos elementos se interrelacionan con el medio ambiente, mediante un balance conocido como ciclos biogeoquímicos naturales (Garrels *et al.*, 1975; Lantzy y Mackenzie, 1979). El aumento en la actividad industrial ha generado como subproducto una gran cantidad de metales que han sido descargados al medio ambiente a niveles 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 metales pesados puede ser tan importante y aun exceder la movilización natural.

La acumulación de metales por organismos es un proceso complejo, gobernado por una variedad de mecanismos externos e internos. Los factores que tienen un papel determinante en la acumulación de los metales son: la talla de los organismos (Boyden, 1974, 1977; Cossa *et al.*, 1979); el sexo (Orren *et al.*, 1980; Latouche y Mix, 1982); la

age class can be collected, provide sufficient tissue for the chemical analysis and tolerate wide ranges of salinity (Phillips, 1977; Phillips and Segar, 1986).

In the past decades, extensive monitoring programs of marine pollution have been developed that use mussels as sentinel organisms. The most notable program is the Mussel Watch that began in the 1970s (Goldberg *et al.*, 1978; Lauenstein *et al.*, 1990; Beliaeff *et al.*, 1997). The bivalve mollusks most frequently used as indicators of pollution are the mussels of the genus *Mytilus*, as well as oysters of the genus *Crassostrea* spp. and *Ostrea* spp. Mussels of the genus *Modiolus* have also been used in many studies on heavy-metal pollution in coastal zones (Segar *et al.*, 1971; Julshamn, 1981).

Heavy metals occur naturally in sea water as a result of rock erosion, volcanism and hydrothermal processes. These elements interact with the environment as a result of natural biogeochemical cycles (Garrels *et al.*, 1975; Lantzy and Mackenzie, 1979). Industrial growth has generated many metals as by-products that are discharged into the environment at levels that affect the natural cycles of the elements (Garrels *et al.*, 1975). In some instances, the anthropogenic mobilization of heavy metals has been considered to be as important or even exceed the natural mobilization.

The accumulation of metals in organisms is a complex process, governed by a variety of external and internal mechanisms. The factors that play an important role in the accumulation of metals are: size of the organisms (Boyden, 1974, 1977; Cossa *et al.*, 1979); sex (Orren *et al.*, 1980; Latouche and Mix, 1982); biochemical composition of the organisms and genetic factors (Frazier *et al.*, 1985); spawning cycles that affect the condition and weight of the organism (Lobel and Wright, 1982; Marigómez and Ireland, 1990); as well as bioavailability of the metal, temperature and salinity (Phillips, 1976; Lares and Orians, 1997).

This study aims to determine the variation of Cu, Mn, Zn, Al, Cd, Ag, As and Se among three

composición bioquímica de los organismos y factores genéticos (Frazier *et al.*, 1985); los ciclos de desove, que afectan la condición y peso de los organismos (Lobel y Wright, 1982; Marigómez e Ireland, 1990); así como la biodisponibilidad del metal, temperatura y salinidad (Phillips, 1976; Lares y Orians, 1997).

El propósito de este estudio es determinar la variación de Cu, Mn, Zn, Al, Cd, Ag, As y Se entre las tres clases de talla de *Modiolus capax* recolectados en Punta Estrella, Bahía de los Ángeles y Santa Rosalía, en el Golfo de California, y de *Modiolus modiolus* y *Mytilus californianus* recolectados en la localidad de Bahía Tortugas, en el Pacífico, así como conocer y comparar las concentraciones de los metales pesados en las distintas especies de mejillones entre las cuatro localidades de recolección.

MATERIALES Y MÉTODOS

Recolección

El área de estudio y las localidades de muestreo de mejillones *Modiolus capax* en el Golfo de California y de *M. modiolus* y *Mytilus californianus* en el Pacífico se muestran en la figura 1. Durante noviembre de 1988 se recolectaron mejillones de estas especies utilizando guantes de tela y cuchillo para buceo de acero inoxidable. Los mejillones se limpiaron en el campo y se colocaron en bolsas de plástico con cierre hermético previamente lavadas. Cada muestra fue etiquetada y congelada con hielo seco (CO₂ sólido) a -20°C, hasta su posterior análisis en el laboratorio.

Disección

Los mejillones se descongelaron y se hizo una selección de 45 organismos para todas las localidades de muestreo por cada clase de talla: clase grande, 88–98 mm; clase mediana, 70–87 mm; clase chica, 56–66mm. Se eliminó el sedimento y material biológico adherido a la superficie exterior de las conchas; posteriormente, los

size classes of *Modiolus capax* collected at Punta Estrella, Bahía de los Ángeles and Santa Rosalía, in the Gulf of California, and of *Modiolus modiolus* and *Mytilus californianus* collected at Bahía Tortugas, in the Pacific. It also compares the concentrations of the heavy metals in the different mussel species among the four sampling sites.

MATERIAL AND METHODS

Collection

Figure 1 shows the study area and sampling sites of *Modiolus capax* in the Gulf of California and of *M. modiolus* and *Mytilus californianus* in the Pacific. The specimens were collected during November 1988 using cloth gloves and a stainless steel diver's knife. The mussels were cleaned in the field and placed in clean, plastic bags with hermetic seals. Each sample was labeled and frozen on dry ice (solid CO₂) at -20°C until the laboratory analysis.

Dissection

After the mussels had thawed, 45 organisms were selected from each sampling site and size class: large, 88–98 mm; medium, 70–87 mm; small, 56–66 mm. The outer surface of the shells was cleaned of sediment and biological matter. The organisms were rinsed with deionized water to prevent possible contamination of the subsequent phases of analysis. Three replicates of 15 organisms each were formed to reduce as much as possible the individual variation of the metal concentrations (Stephenson *et al.*, 1979).

The byssus and gonad tissue were removed from the organisms (Oullete, 1981). The length, width, height and tissue and gonad weight were recorded for each organism of the first replicate. The biological matter obtained was homogenized in a Virtis 45 homogenizer, equipped with titanium blades. The percentage of humidity was obtained from 1 to 2 g of the homogenized tissue, dried at 72°C for three days.

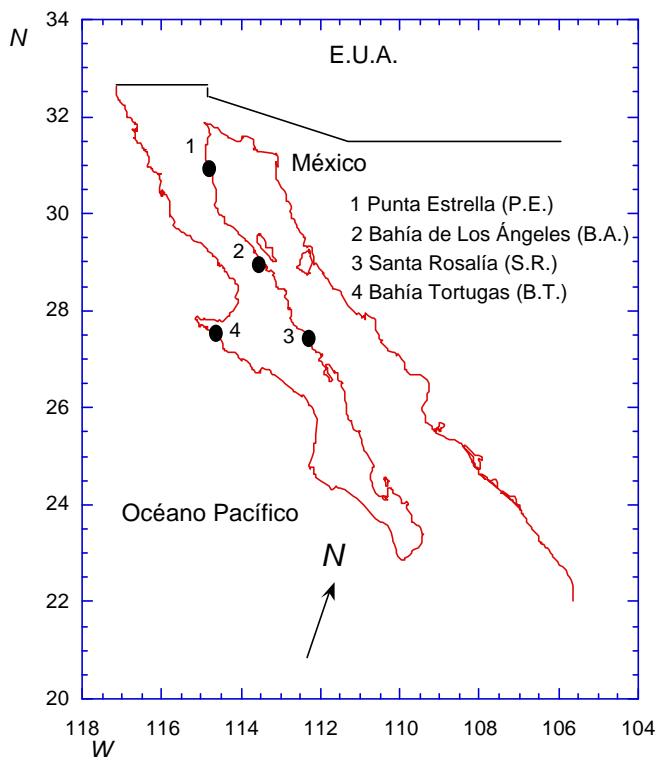


Figura 1. Localidades de recolección de mejillones *Modiolus capax* en el Golfo de California, y de *Modiolus modiolus* y *Mytilus californianus* en Bahía Tortugas.

Figure 1. Sampling sites of the mussels *Modiolus capax* in the Gulf of California, and of *Modiolus modiolus* and *Mytilus californianus* in Bahía Tortugas.

organismos se enjuagaron con agua desionizada para preveer una posible contaminación en los pasos posteriores de análisis. Para el análisis, se separaron tres réplicas integradas de 15 organismos cada una, para reducir al mínimo la variación individual de la concentración de los metales (Stephenson *et al.*, 1979). A todos los organismos se les eliminó el *byssus* y el tejido de la gónada (Oullete, 1981). A la primera réplica se le tomaron sus características biométricas como el largo, ancho y alto, peso de tejido y gónada de manera individual. El material biológico obtenido se homogeneizó en un homogeneizador Virtis 45, equipado con navajas de titanio. El porcentaje de humedad se obtuvo tomando de 1 a 2 g de tejido homogeneizado secado a 72°C por tres días.

Digestion

The digestion of the tissue to determine most of the metals was conducted in accordance with the method of the California State Mussel Watch Program (Stephenson *et al.*, 1979). Due to problems of volatilization of As and Se, the technique of Gutiérrez-Galindo *et al.* (1994) was used.

Instrument analysis

The metals were quantified with a Thermo Jarell Ash (TJA) Smith Hieftje 12 atomic absorption spectrophotometer. Zn, Cu, Cd and Mn were determined with an air-acetylene flame, and Al

Digestión

La digestión del tejido para la determinación de la mayoría de estos metales se realizó de acuerdo con el método utilizado en el programa de vigilancia sistemática de California, EUA (California State Mussel Watch) (Stephenson *et al.*, 1979). Debido a los problemas de volatilización del As y Se, se empleó una técnica diferente, descrita por Gutiérrez-Galindo *et al.* (1994).

Análisis instrumental

La cuantificación de los metales se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica Thermo Jarell Ash (TJA), modelo Smith Hieftje 12. Los metales Zn, Cu, Cd y Mn se determinaron con una llama de aire-acetileno y el Al, con una llama de aire-óxido nítrico. Para el análisis de Ag, se utilizó un horno de grafito, modelo TJA CTF 188, equipado con un inyector automático Fastac II. Los metales As y Se fueron cuantificados en un generador de hidruros TJA, modelo AVA 440, colocado sobre el espectrofotómetro de absorción atómica. Para el As se empleó una solución reductora de 1% NaBH en 1% NaOH, mientras que para el Se se empleó una solución de 0.1% NaBH en 1% NaOH, siguiendo el manual de operación del instrumento.

Control de calidad

Como control de calidad de los procedimientos analíticos empleados, por cada grupo de 15 muestras se analizó un estándar de referencia de hojas de cítrico SRM1572 e hígado de bovino SRM1577a (tabla 1), de la National Institute of Standard and Technology (EUA), y un blanco de procedimiento.

Cálculo del índice de condición

El índice de condición de los mejillones se calculó de la siguiente manera: $IC = \text{peso seco del tejido sin gónada (mg)} / \text{largo} * \text{ancho} * \text{alto (cc)}$.

with a nitrous oxide-air flame. A TJA graphite furnace, model CTF 188, equipped with a Fastac II automatic injector was used to analyze Ag. As and Se were quantified with a TJA hydride generator, model AVA 440, fitted to the atomic absorption spectrophotometer. A reducing solution of 1% NaBH in 1% NaOH was used for As, and a solution of 0.1% NaBH in 1% NaOH for Se, in accordance with the manufacturer's instructions.

Quality control

Reference standards consisting of SRM1572 citrus leaves and SRM1577a bovine liver from the US National Institute of Standard and Technology and procedural blanks were used for each group of 15 samples (table 1).

Calculation of the condition index

The condition index of the mussels was calculated as follows: $CI = \text{dry weight of the tissue without the gonad (mg)} / \text{length} * \text{width} * \text{height (cc)}$.

RESULTS

Biological characteristics

The results obtained for the biometric variables, wet weight, percentage of humidity and condition index of the mussels collected are shown in table 2. At Punta Estrella, the average wet weight of the mussel *Modiolus capax* varied from 5.5 to 11.0 g, the condition index from 9.0 to 11.4 mg/cc and humidity from 87% to 88%. At Bahía de los Ángeles, the wet weight of the mussel *M. capax* ranged from 5.2 to 12.5 g, the condition index from 13.6 to 17.0 mg/cc and the average humidity was 84%. At Santa Rosalía, only large and medium mussels of *M. capax* were found; the wet weight varied from 9.8 to 13.4 g, the condition index from 13.2 to 16.4 mg/cc, and humidity from 77% to 85%. At Bahía Tortugas, the mussel *Modiolus modiolus* had a wet weight

Tabla 1. Concentración de metales, en $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (\pm desviación estándar), en material de referencia certificado por la National Institute of Standard and Technology (EUA) y los resultados obtenidos en este estudio. ND = no detectado, NC = no certificado, NA = no analizado.

Table 1. Metal concentrations, in $\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight (\pm standard deviation), in the reference material certified by the US National Institute of Standard and Technology and the results obtained in this study. ND = not detected, NC = not certified, NA = not analyzed.

	Cu	Mn	Zn	Al	Cd	Ag	As	Se
Hojas de cítrico SRM 1571								
Certificado	16.5 (1)	23 (2)	29 (2)	92 (15)	0.03 (0.01)	NC	3.1	NA
Este estudio	14.6 (0.3)	21.8 (3.9)	29.7 (1.6)	89.8 (16.7)	ND	NA	3.32 (0.5)	NA
Hígado de bovino SRM 1577a								
Certificado	158 (7)	9.9 (0.8)	123 (8)	NC	0.44 (0.06)	0.06	NC	0.7
Este estudio	169 (7)	8.1 (0.3)	119 (4)	24.3 (5.7)	0.4	0.04	NA	0.4 (0.03)

RESULTADOS

Características biológicas

Los resultados obtenidos para las variables biométricas, peso húmedo, porcentaje de humedad e índice de condición de los mejillones recolectados se muestran en la tabla 2. En Punta Estrella, el promedio de peso húmedo de los mejillones *Modiolus capax* varió en un intervalo de 5.5 a 11.0 g, el índice de condición de 9.0 a 11.4 mg/cc y la humedad de 87% a 88%. En Bahía de los Ángeles, el peso húmedo de los mejillones *M. capax* se encontró entre 5.2 y 12.5 g, el intervalo del índice de condición calculado fue de 13.6 a 17.0 mg/cc y la humedad promedio fue de 84%. En Santa Rosalía sólo se encontraron mejillones de *M. capax* de tallas grandes y medianas; el peso húmedo de éstos varió de 9.8 a 13.4 g, el índice de condición de 13.2 a 16.4 mg/cc y la humedad de 77% a 85%. Finalmente, en Bahía Tortugas, los mejillones *Modiolus modiolus* muestreados presentaron un rango de peso húmedo de 7.7 a 25.7 g, un índice de condición entre 19.2 y 21.2 mg/cc y un porcentaje de humedad entre 83% y 85%, mientras que para el

of 7.7 to 25.7 g, a condition index of 19.2 to 21.2 mg/cc and humidity of 83% to 85%; the mussel *Mytilus californianus* had a wet weight of 7.1 to 18.1 g, a condition index that varied little, from 20.2 to 20.4 mg/cc, and humidity of 80% to 82%.

Spatial distribution of the metals per size class

Figure 2 shows the average concentrations, in dry weight, of Cu, Mn, Zn, Al, Cd, Ag, As and Se found in the mussels *Modiolus* sp. and *Mytilus californianus* in the different size classes.

Copper

Cu showed the same spatial behavior in the study area regardless of size (fig. 2). The highest Cu concentration was reported for mussels at Santa Rosalía and the lowest at Bahía de los Ángeles. The differences in Cu among the sites were statistically significant ($\alpha = 0.05$). The Cu concentration in the large mussels varied between 58.6 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Santa Rosalía and 4.9 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles, and in the medium mussels, between 89 $\mu\text{g g}^{-1}$ and 7.1 $\mu\text{g g}^{-1}$. This behavior

Tabla 2. Variables biológicas de los mejillones *Modiolus capax*, *Modiolus modiolus* y *Mytilus californianus*, para tres tallas recolectadas en cada localidad ($n = 15$). IC = índice de condición, NR = no recolectado.

Table 2. Biological variables of the mussels *Modiolus capax*, *Modiolus modiolus* and *Mytilus californianus*, for the three sizes collected at each site ($n = 15$). IC = condition index, NR = not collected.

Talla	Peso húmedo (g)	Humedad (%)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Alto (mm)	IC (mg/cc)
Punta Estrella (<i>Modiolus capax</i>)						
Grande	11.0	87	90.3	42.2	36.5	10.3
Mediana	8.7	88	83.2	42.4	32.9	9.0
Chica	5.5	87	64.8	36.2	26.9	11.4
Bahía de los Ángeles (<i>Modiolus capax</i>)						
Grande	12.5	84	89.6	43.1	35.6	17.0
Mediana	10.7	84	87.3	42.1	34.1	13.6
Chica	5.2	84	66.1	35.0	26.3	13.8
Santa Rosalía (<i>Modiolus capax</i>)						
Grande	13.4	77	98.6	47.4	40.2	16.4
Mediana	9.8	85	75.5	43.0	34.4	13.2
Chica	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Bahía Tortugas (<i>Modiolus modiolus</i>)						
Grande	25.7	83	88.5	46.4	50.3	21.2
Mediana	13.4	85	70.1	37.1	40.2	19.2
Chica	7.7	83	56.3	33.4	33.2	21.0
Bahía Tortugas (<i>Mytilus californianus</i>)						
Grande	18.1	80	94.3	43.5	43.1	20.4
Mediana	12.8	82	78.6	40.2	37.1	20.2
Chica	7.1	82	63.7	35.1	29.4	20.2

mejillón *Mytilus californianus*, el peso húmedo varió entre 7.1 y 18.1 g, el índice de condición, con poca variación, entre 20.2 y 20.4 mg/cc y el porcentaje de humedad entre 80% y 82%.

Distribución espacial de metales por clases de talla

Las concentraciones promedio, en peso seco, de Cu, Mn, Zn, Al, Cd, Ag, As y Se que se encontraron en los mejillones *Modiolus* sp. y *Mytilus californianus* en las diferentes clases de talla se muestran en la figura 2.

Cobre

El Cu mostró el mismo comportamiento espacial en el área de estudio independientemente de la talla (fig. 2). Las mayores concentraciones de Cu se midieron en mejillones de Santa Rosalía y las menores en Bahía de los Ángeles. Las diferencias de Cu entre localidades fueron estadísticamente significativas ($\alpha = 0.05$). Para mejillones de talla grande, las concentraciones de Cu variaron entre 58.6 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Santa Rosalía y 4.9 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía de los Ángeles; para mejillones de talla mediana, las concentraciones variaron entre 89 y 7.1 $\mu\text{g g}^{-1}$; para mejillones de talla pequeña este comportamiento no fue confirmado debido a que no se recolectaron mejillones de esta clase de talla en Santa Rosalía. Para mejillones de talla chica, se encontraron concentraciones de 23.8 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Punta Estrella y 11.9 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía de los Ángeles. Independientemente de las variaciones en concentración de Cu para las diferentes tallas, la razón máximo/mínimo (máx/mín) para las primeras dos clases de talla fue muy similar, de 12 y 12.6 para mejillones grandes y medianos, respectivamente, mientras que para mejillones pequeños, sólo fue de 2.

Manganeso

El Mn mostró las mayores diferencias entre localidades en comparación con el resto de los elementos estudiados. Las razones máx/mín de

was not confirmed in the small mussels, because specimens of this size class were not collected at Santa Rosalía. For the small mussels, concentrations of 23.8 $\mu\text{g g}^{-1}$ were found at Punta Estrella and of 11.9 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles. Regardless of the variations in the Cu concentrations for the different sizes, the maximum/minimum (max/min) ratios for the first two size classes were very similar, of 12 and 12.6 for large and medium mussels, respectively, and only 2 for small mussels.

Manganeso

Mn showed the greatest differences among sites, compared to the other elements studied. The max/min ratios for Mn were 24.8, 22.9 and 14.1 for large, medium and small mussels, respectively, and were due to the high concentrations of Mn measured in the mussels of the three size classes collected at Punta Estrella (fig. 2). The Mn concentrations reported for the large mussels were 1628 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Punta Estrella and 65.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles; for the medium mussels, 1445 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Punta Estrella and 63.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles; and for the small mussels, 717 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Punta Estrella and 50.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles.

Zinc

In contrast to Mn, the variability of Zn was one of the lowest in the study area (fig. 2); however, the spatial differences among the three size classes were statistically significant ($\alpha = 0.05$). The average Zn concentrations in the large mussels varied between 295 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Punta Estrella and 126 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles, with a max/min ratio of 2.34. In contrast, the highest Zn concentration in the medium mussels was found at Santa Rosalía, of 321 $\mu\text{g g}^{-1}$, and the lowest at Bahía de los Ángeles, of 113 $\mu\text{g g}^{-1}$, with a max/min ratio of 2.84. The highest average concentration in the small mussels was found at Punta Estrella, 219 $\mu\text{g g}^{-1}$, and the lowest at Bahía

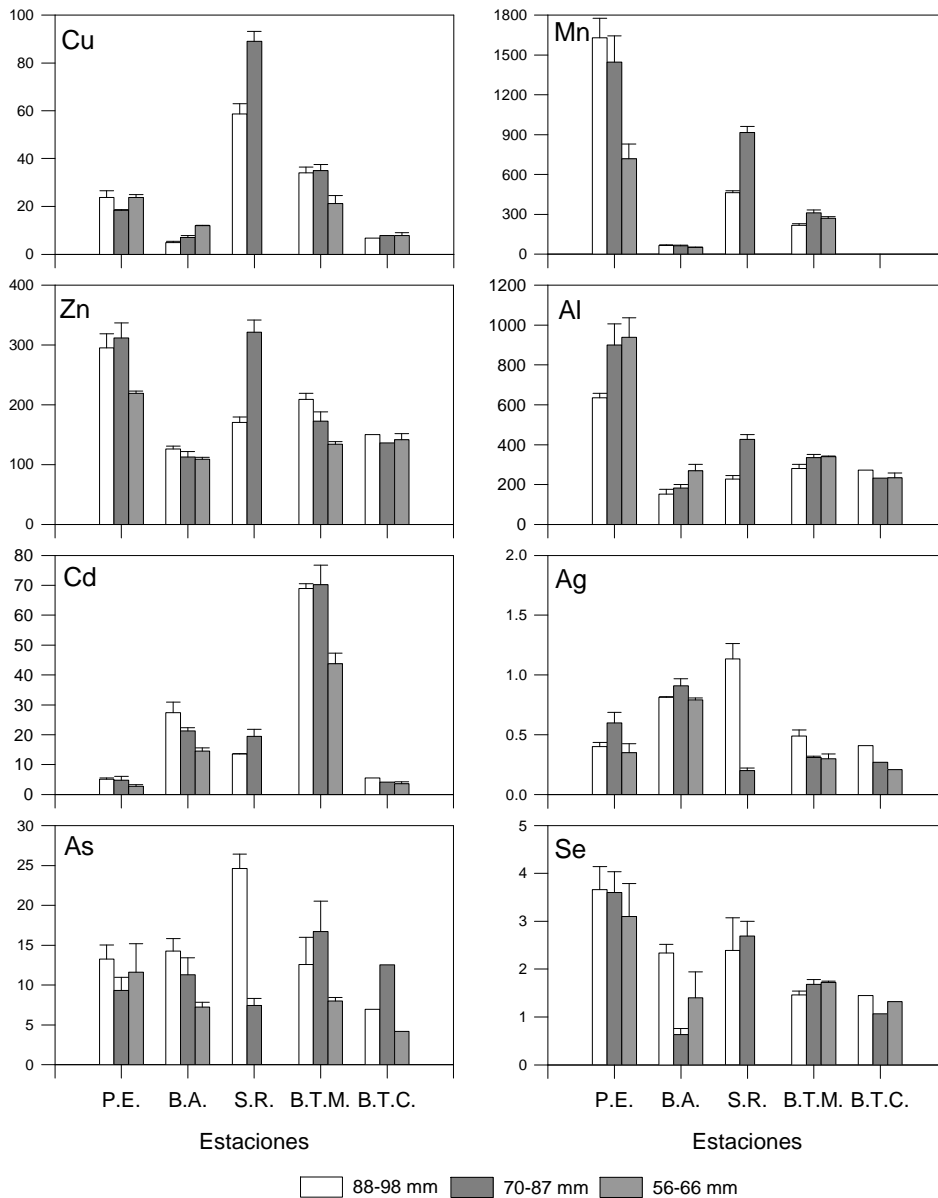


Figura 2. Concentración de metales ($\mu\text{g g}^{-1}$) en mejillones separados por las diferentes clases de talla.

Figure 2. Concentration of metals ($\mu\text{g g}^{-1}$) in mussels sorted into different size classes.

P.E. = Punta Estrella; B.A. = Bahía de los Ángeles; S.R. = Santa Rosalía; B.T.M. = Bahía Tortugas, *Modiolus modiolus*; B.T.C. = Bahía Tortugas, *Mytilus californianus*.

Mn fueron de 24.8, 22.9 y 14.1 para mejillones grandes, medianos y chicos, respectivamente. Este comportamiento se debió a las altas concentraciones de Mn medidos en mejillones recolectados en Punta Estrella, para las tres clases de talla estudiadas (fig. 2). En mejillones de talla grande, las concentraciones de Mn se encontraron entre 1628 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Punta Estrella y 65.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía de los Ángeles. En mejillones de talla mediana, las concentraciones de Mn variaron de 1445 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Punta Estrella a 63.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía de los Ángeles. Finalmente, en mejillones de talla pequeña, las concentraciones fueron de 717 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Punta Estrella y 50.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía de los Ángeles.

Zinc

En contraste con el Mn, el Zn fue de los elementos con menos variabilidad en el área de estudio (fig. 2). Sin embargo, este elemento mostró diferencias espaciales estadísticamente significativas ($\alpha = 0.05$) en las tres clases de talla. En mejillones de talla grande, las concentraciones promedio de Zn variaron entre 295 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Punta Estrella y 126 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía de los Ángeles, con una razón máx/mín de 2.34. En contraste, para los mejillones de talla mediana, la concentración más alta de Zn se encontró en Santa Rosalía, de 321 $\mu\text{g g}^{-1}$, y la más baja en Bahía de los Ángeles, de 113 $\mu\text{g g}^{-1}$, con una razón máx/mín de 2.84. Para mejillones de talla chica, la mayor concentración promedio, 219 $\mu\text{g g}^{-1}$, se encontró en Punta Estrella y la menor, 109 $\mu\text{g g}^{-1}$, en Bahía de los Ángeles, con una razón máx/mín de 2.01.

Aluminio

A pesar de ser un elemento litogénico, el Al en los mejillones varió poco en las tres clases de talla para todas las localidades (fig. 2). En mejillones de talla grande, las concentraciones de Al se encontraron entre 635 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Punta Estrella y 151 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía de los Ángeles. En mejillones

de los Ángeles, 109 $\mu\text{g g}^{-1}$, with a max/min ratio of 2.01.

Aluminum

Even though Al is a lithogenic element, it varied little among the three size classes at the three sites (fig. 2). The Al concentrations in the large mussels were 635 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Punta Estrella and 151 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles; in the medium mussels, 900 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Punta Estrella and 182 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles; and in the small mussels, 939 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Punta Estrella and 269 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles. The max/min ratios for Al were 4.21, 4.95 and 3.49 for large, medium and small mussels, respectively.

Cadmium

Cd showed relatively high variability in the study area (fig. 2). The concentrations of the three size classes were significantly greater ($\alpha = 0.05$) in the mussel *Modiolus modiolus* collected in the Pacific. The Cd concentrations of the three size classes of *M. capax* were also relatively high at Bahía de los Ángeles, compared with the rest of the Gulf of California; however, they were significantly lower ($\alpha = 0.05$) than those of the mussels from Bahía Tortugas. The Cd concentrations in the large mussels varied between 68.9 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía Tortugas and 5.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Punta Estrella; in the medium mussels, between 70.2 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía Tortugas and 4.8 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Punta Estrella; and in the small mussels, between 43.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ and 2.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ at the same sites, respectively.

Silver

The levels of Ag in the mussels collected were consistently low. The spatial behavior was relatively heterogeneous and statistically different ($\alpha = 0.05$), regardless of size. In the large mussels, the highest Ag concentration was found at Santa Rosalía, 1.1 $\mu\text{g g}^{-1}$, and the lowest at

de talla mediana, las concentraciones variaron entre $900 \mu\text{g g}^{-1}$ en Punta Estrella y $182 \mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía de los Ángeles, mientras que en la talla chica, variaron entre $939 \mu\text{g g}^{-1}$ en Punta Estrella y $269 \mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía de los Ángeles. Las razones máx/mín calculadas para el Al fueron de 4.21, 4.95 y 3.49 para mejillones grandes, medianos y chicos, respectivamente.

Cadmio

El Cd mostró una variabilidad relativamente elevada en el área de estudio (fig. 2). Para las tres clases de talla recolectadas, las concentraciones fueron significativamente mayores ($\alpha = 0.05$) en los mejillones *Modiolus modiolus* recolectados en el Pacífico. Las concentraciones de Cd en las tres clases de talla de *M. capax* también fueron relativamente altas en Bahía de los Ángeles comparadas con el resto del Golfo de California, pero significativamente menores ($\alpha = 0.05$) que las de los mejillones de Bahía Tortugas. Para mejillones grandes, las concentraciones de Cd variaron entre $68.9 \mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía Tortugas y $5.1 \mu\text{g g}^{-1}$ en Punta Estrella. Para mejillones de talla mediana, las concentraciones variaron entre $70.2 \mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía Tortugas y $4.8 \mu\text{g g}^{-1}$ en Punta Estrella, y para talla chica, entre 43.7 y $2.7 \mu\text{g g}^{-1}$ en las mismas localidades, respectivamente.

Plata

Los niveles de Ag en los mejillones recolectados fueron consistentemente bajos; el comportamiento espacial fue relativamente heterogéneo y estadísticamente diferente ($\alpha = 0.05$), independientemente de la talla. En mejillones de talla grande, la mayor concentración de Ag se encontró en Santa Rosalía, $1.1 \mu\text{g g}^{-1}$, y la menor en Punta Estrella, $0.4 \mu\text{g g}^{-1}$, con una razón máx/mín de 2.83. El intervalo de concentración de Ag en organismos de talla mediana fue de $0.91 \mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía de los Ángeles a $0.2 \mu\text{g g}^{-1}$ en Santa Rosalía, con una razón máx/mín calculada para esta clase de 4.55. Finalmente, para mejillones de

Punta Estrella, $0.4 \mu\text{g g}^{-1}$, with a max/min ratio of 2.83. The Ag concentration in the medium organisms was $0.91 \mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles and $0.2 \mu\text{g g}^{-1}$ at Santa Rosalía, with a max/min ratio of 4.55. For the small mussels, the highest Ag concentration was found at Bahía de los Ángeles, $0.79 \mu\text{g g}^{-1}$, and the lowest at Bahía Tortugas, $0.31 \mu\text{g g}^{-1}$, with a max/min ratio of 2.55.

Arsenic

In contrast to the rest of the elements studied, As did not show statistically significant differences ($\alpha = 0.05$) among sites, which indicates the low variability of this element in the study area (fig. 2). The max/min ratios calculated for the three size classes were 1.85, 1.52 and 1.61 for large, medium and small mussels, respectively. The highest average concentration in the large organisms was $24.6 \mu\text{g g}^{-1}$ at Santa Rosalía, and the lowest was $13.3 \mu\text{g g}^{-1}$ at Punta Estrella. The highest average concentration in the medium organisms was $11.3 \mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles, and the lowest was $7.4 \mu\text{g g}^{-1}$ at Santa Rosalía. The highest concentration in the small organisms was $11.6 \mu\text{g g}^{-1}$ at Punta Estrella and the lowest was $7.2 \mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles.

Selenium

This element showed relatively low concentrations and a low spatial variability (fig. 2); however, it did show statistically significant differences ($\alpha = 0.05$) among the sites studied. The highest Se concentrations were consistently found at Punta Estrella, of 3.7, 3.6 and $3.1 \mu\text{g g}^{-1}$ in large, medium and small mussels, respectively. The lowest Se concentration in the large organisms was $1.4 \mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía Tortugas, and 0.64 and $1.4 \mu\text{g g}^{-1}$ in the medium and small organisms at Bahía de los Ángeles, respectively. The max/min ratios calculated for Se were 2.52, 5.63 and 2.21 for large, medium and small mussels, respectively.

talla chica, la mayor concentración de Ag se encontró en Bahía de los Ángeles, $0.79 \mu\text{g g}^{-1}$, y la menor en Bahía Tortugas, $0.31 \mu\text{g g}^{-1}$, con una razón máx/mín calculada de 2.55.

Arsénico

En contraste con el resto de los elementos estudiados, el As no mostró diferencias estadísticamente significativas ($\alpha = 0.05$) entre localidades. Esto indica la poca variabilidad de este elemento en el área de estudio (fig. 2). Las razones máx/mín calculadas para las tres clases de talla fueron de 1.85, 1.52 y 1.61 para mejillones grandes, medianos y chicos, respectivamente. Para organismos de talla grande, la mayor concentración promedio se midió en Santa Rosalía, $24.6 \mu\text{g g}^{-1}$, y la menor en Punta Estrella, $13.3 \mu\text{g g}^{-1}$. Para organismos de talla mediana, la mayor concentración promedio se encontró en Bahía de los Ángeles, $11.3 \mu\text{g g}^{-1}$, y la menor en Santa Rosalía, $7.4 \mu\text{g g}^{-1}$. Finalmente, para organismos de talla chica, la concentración más alta se encontró en Punta Estrella, $11.6 \mu\text{g g}^{-1}$, y la más baja en Bahía de los Ángeles, $7.2 \mu\text{g g}^{-1}$.

Selenio

Este elemento mostró concentraciones relativamente bajas y una baja variabilidad espacial (fig. 2); sin embargo, presentó diferencias estadísticamente significativas ($\alpha = 0.05$) entre las localidades estudiadas. Las mayores concentraciones de Se se encontraron consistentemente en Punta Estrella, de 3.7, 3.6 y $3.1 \mu\text{g g}^{-1}$ en mejillones de talla grande, mediana y chica, respectivamente. La menor concentración de Se para organismos de talla grande se encontró en Bahía Tortugas, $1.4 \mu\text{g g}^{-1}$, y para la talla mediana y la chica en Bahía de los Ángeles, de 0.64 y $1.4 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Las razones máx/mín calculadas para Se fueron de 2.52, 5.63 y 2.21 para mejillones grandes, medianos y chicos, respectivamente.

Concentration of metals in *Modiolus modiolus* and *Mytilus californianus* at Bahía Tortugas

The levels of metals detected in the mussels *Modiolus modiolus* and *Mytilus californianus* collected from the same place at Bahía Tortugas are shown in figure 2. Comparatively, *M. californianus* accumulates metals in a lesser amount with respect to *M. modiolus* at the same level of exposure. This is more evident for Cu, Mn and Cd, where the levels found in *M. californianus* are one third or less (e.g., Mn) than those detected in *M. modiolus*. In contrast, even though the metal concentrations in *M. californianus* were always lower, the differences were less evident for Zn, Al, Ag, As and Se (fig. 2).

Effect of size on metal concentration

The behavior of Cu, Mn, Zn, Al, Cd, Ag, As and Se with respect to the size (millimeters) of the mussel *Modiolus* sp. is shown in figure 3.

Cu presents relatively low concentrations ($< 40 \mu\text{g g}^{-1}$) independent of size, except for the site at Santa Rosalía, where there is a known output of this element to the environment. The Cu concentrations at Santa Rosalía are approximately two to three times greater than at the other sites (fig. 2) and, compared to the levels found in the large organisms, this element is mainly concentrated in the medium organisms (fig. 3). Zn, Cd and Se showed high regional variability, but they did not show a clear trend with respect to the size of the organisms. Al also showed high regional variability; however, it did tend to concentrate in the small mussels.

In contrast to the above mentioned elements, As and Ag showed a clear tendency to concentrate in the large to medium mussels, independent of collection site. Mn also tended to concentrate in the large to medium organisms, but it was strongly influenced by the sampling site. At Bahía de los Ángeles and Bahía Tortugas, the Mn concentrations in the mussels are relatively low

Concentración de metales en *Modiolus modiolus* y *Mytilus californianus* de Bahía Tortugas

Los niveles de metales detectados en los mejillones *Modiolus modiolus* y *Mytilus californianus* recolectados en la misma localidad de Bahía Tortugas se muestran en la figura 2. Comparativamente, se puede ver que la especie *M. californianus* acumula metales en menor cantidad con respecto a *M. modiolus* al mismo nivel de exposición. Esto se hace más evidente para elementos como el Cu, Mn y Cd, donde los niveles encontrados en *M. californianus* corresponden a una tercera parte o menor (e.g., Mn) a los detectados en *M. modiolus*. En contraste, aunque las concentraciones de metales en *M. californianus* siempre fueron menores, estas diferencias fueron mucho menos evidentes para el Zn, Al, Ag, As y Se (fig. 2).

Efecto de la talla sobre la concentración de metales

El comportamiento de los metales Cu, Mn, Zn, Al, Cd, Ag, As y Se con respecto a la talla (milímetros) de los mejillones *Modiolus* sp. se muestra en la figura 3.

El Cu presenta concentraciones relativamente bajas ($< 40 \mu\text{g g}^{-1}$) e independientes de la talla, exceptuando la localidad de Santa Rosalía, donde existe un aporte conocido de este elemento al medio ambiente. En Santa Rosalía las concentraciones de Cu son aproximadamente dos a tres veces mayores que en el resto de las localidades (fig. 2), y comparado con los niveles encontrados en organismos de talla grande, este elemento se concentra principalmente en organismos de talla mediana (fig. 3). El Zn, Cd y Se presentaron una alta variabilidad regional y no muestran una tendencia clara con respecto a la talla de los organismos. El Al también presentó una alta variabilidad regional; sin embargo, muestra una tendencia a concentrarse en mejillones de talla chica.

(< 311 and $66 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively), and the variability of Mn seems to be independent of size. In contrast, at Punta Estrella and Santa Rosalía, the levels of Mn in the mussels are significantly higher (> 1600 and $460 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively), and present a positive relationship with respect to size.

DISCUSSION

The results of this study indicate that the accumulation of metals in the mussels collected in the study area is mainly influenced by the sources. The western margin of the Gulf of California has little anthropogenic activity and therefore practically no pollution by heavy metals. However, in the northernmost part of the Gulf of California the principal sources of heavy metals are the resuspension of sediments, the mining activity around Santa Rosalía and the strong mixing processes due to upwelling (Olguín-Espinoza, 1989; Da Costa Gómez-Bueno and Valle-Díaz, 1989).

The spatial distribution of Mn, Al and Zn was very similar in the study area. The geographic distribution of these elements was characterized by high levels in the northern Gulf of California and relatively low levels at the other collection sites, except at Santa Rosalía (fig. 2). Previous studies have shown this same covariability in these metals in mollusks of the Upper Gulf of California (Olguín-Espinoza, 1989; Da Costa Gómez-Bueno and Valle-Díaz, 1989). The behavior of these elements in mussels can be explained by a mechanism of incorporation and accumulation of particulate sedimentary material in the digestive tract of the organisms. It has been shown that the seasonal variations of Al in *Mytilus californianus* are due to the amount of particulate material in the digestive tract (Oullete, 1981), and that the levels of Al in mussels decrease considerably after the depuration process (Stephenson *et al.*, 1979). Julshamn (1981) found higher levels of Mn in *Modiolus modiolus* compared to other mollusks of the same area.

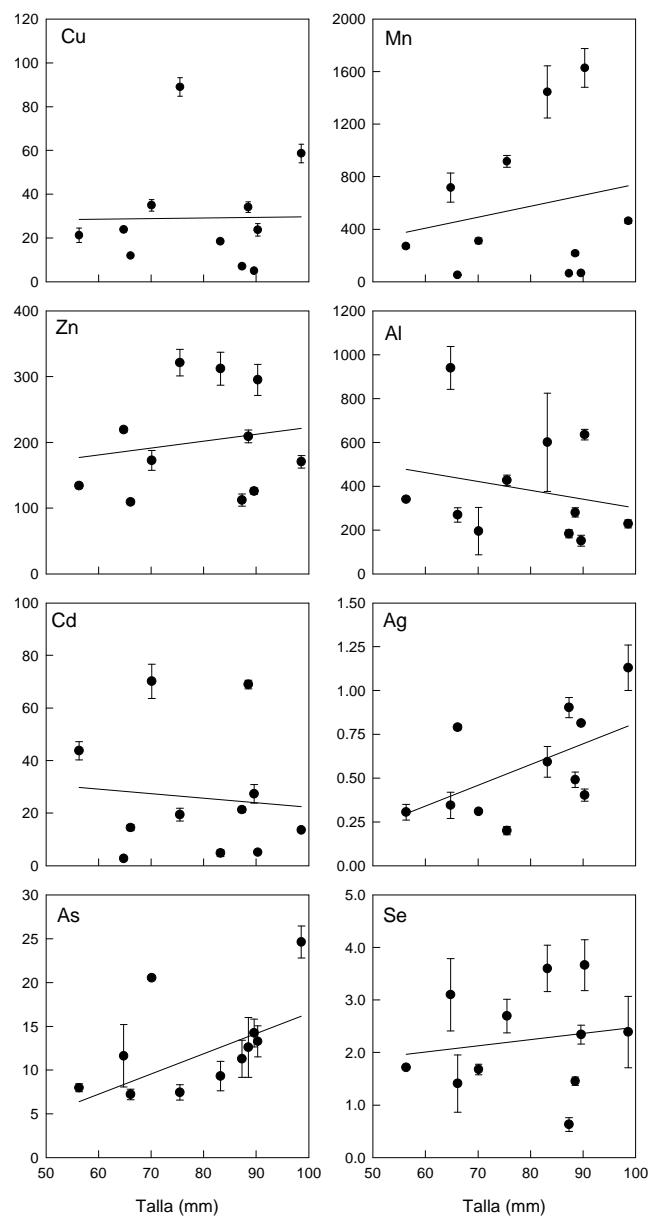


Figura 3. Relación entre la concentración de metales ($\mu\text{g g}^{-1}$) y la talla de mejillones *Modiolus* sp.
Figure 3. Relationship between metal concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$) and size of the mussel *Modiolus* sp.

En contraste con los elementos antes mencionados, el As y Ag muestran una tendencia clara a concentrarse en mejillones de talla grande a mediana, independientemente de la localidad de recolección. El Mn también mostró una tendencia a concentrarse en organismos de talla grande a mediana. Sin embargo, este elemento presenta una fuerte influencia de la localidad de muestreo. En Bahía de los Ángeles y Bahía Tortugas, donde las concentraciones de Mn en los mejillones son relativamente bajas (< 311 y $66 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente), la variabilidad del Mn parece ser independiente de la talla. En contraste, en Punta Estrella y Santa Rosalía, donde los niveles de Mn en los mejillones son significativamente más altos (> 1600 y $460 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente), este elemento presenta una relación positiva con respecto a la talla.

DISCUSIÓN

Los resultados del presente estudio muestran que la acumulación de metales en los mejillones recolectados en el área de estudio se encuentra influenciada principalmente por las fuentes de aporte. La margen occidental del Golfo de California es una región caracterizada por su escasa actividad antropogénica, por lo que puede considerarse prácticamente libre de contaminación por metales pesados. Sin embargo, la resuspensión de material sedimentario en el extremo norte del Golfo de California, la actividad minera en el área de Santa Rosalía y los procesos de fuerte mezcla por surgencia han sido reconocidos como las principales fuentes de metales pesados a la región (Olguín-Espinoza, 1989; Da Costa Gómez-Bueno y Valle-Díaz, 1989).

La distribución espacial del Mn, Al y Zn fue muy similar en el área de estudio. Estos elementos mostraron una distribución geográfica caracterizada por altos niveles en la parte norte del Golfo de California y, con excepción de Santa Rosalía, niveles relativamente menores en el resto de las localidades de recolección (fig. 2). Antecedentes de estudio han mostrado la misma covariabilidad

The lithogenic character of Al and Mn (Lantzy and Mackenzie, 1979) leads us to believe that the mussels of Punta Estrella are exposed to sedimentary material from the Colorado River Delta. This hypothesis is supported by recent studies which show that the decrease in fresh water input and sediments from the Colorado River has modified the circulation in the Upper Gulf of California and has generated a destructive process in the structure of the delta, due to the resuspension and erosion of sediments there. The resuspended sediments are transported outside the system, dispersing the fine particulate material mainly along the coast of Baja California (Carriquiry and Sánchez, 1999). Furthermore, because of its dynamics, the Colorado River Delta does not export just sedimentary material towards the coast of Baja California, but also heavy metals associated with it. Castro-Castro (1999) found that the delta region exports metals associated with particulate material, with a concentration sequence of $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu}$ in the residual fraction (corresponding to $>90\%$ of the total metal), which is similar to that published by Martin and Meybeck (1979).

In this study, Cd showed a particular spatial behavior. The concentrations of this element were higher in the areas where the mussels were exposed to intense upwelling and mixing in the water column.

Cd is known to show a biogeochemical behavior very similar to that of nutrients, particularly phosphates (Boyle *et al.*, 1976; de Baar *et al.*, 1994) and like phosphates, Cd seems to be controlled by the organic matter cycle in the water column (Martin *et al.*, 1976). The upwelled waters become enriched in Cd and constitute the principal source of this element for the organisms exposed to them.

The highest Cd concentration ($27.3 \mu\text{g g}^{-1}$) inside the Gulf of California was reported for *Modiolus capax* at Bahía de los Ángeles. This is very similar to the maximum level reported in previous studies for this species at this site ($39.2 \mu\text{g g}^{-1}$ in Da Costa Gómez-Bueno and

de estos metales en moluscos del Alto Golfo de California (Olguín-Espinoza, 1989; Da Costa Gómez-Bueno y Valle-Díaz, 1989). El comportamiento de estos elementos en los mejillones puede ser explicado por un mecanismo de incorporación y acumulación de material particulado sedimentario en el tracto digestivo de los organismos. Se ha demostrado que las variaciones estacionales de aluminio en *Mytilus californianus* se deben a la cantidad de material particulado en el tracto digestivo (Oullete, 1981). Además, se ha reconocido que los niveles de Al en los mejillones disminuyen considerablemente después del proceso de depuración (Stephenson *et al.*, 1979). Julshamm (1981) encontró niveles de Mn en *Modiolus modiolus* más elevados en comparación con otros moluscos de la misma localidad.

El carácter litogénico del Al y Mn (Lantzy y Mackenzie, 1979) hace suponer que los mejillones de Punta Estrella se encuentran expuestos al material sedimentario proveniente del delta del Río Colorado. Esta hipótesis es sustentada por estudios recientes, en los que se ha mostrado que la pérdida de la descarga de agua dulce y sedimentos del Río Colorado ha modificado la circulación en el área del Alto Golfo de California. Esto ha generado un proceso destructivo de la estructura del delta, debido a la resuspensión y erosión de sedimentos en el delta. Los sedimentos resuspendidos son transportados hacia afuera del sistema, dispersando el material particulado de tamaño fino, preferencialmente a lo largo de la costa de Baja California (Carriquiry y Sánchez, 1999). Además, por sus características dinámicas, el delta del Río Colorado no sólo es un exportador neto de material sedimentario hacia la costa de Baja California, sino también de los metales pesados asociados con éste. Castro-Castro (1999) informó que la región del delta funciona como una fuente exportadora de metales asociados con el material particulado y encontró una secuencia de concentración de $Al > Fe > Mn > Zn > Cu$ en la fracción residual (que corresponde a $> 90\%$ del metal total), similar a lo publicado por Martín y Meybeck (1979).

Valle-Díaz, 1989), but more than twice that found for *Mytilus californianus* from the northwestern region of Baja California (Lares-Reyes, 1988; Muñoz-Barbosa, 1997; Muñoz-Barbosa *et al.*, 1999). However, in the Pacific region of Baja California, the highest level of Cd ($70 \mu\text{g g}^{-1}$) was reported for *Modiolus modiolus* at Bahía Tortugas. This is the highest level of Cd published in the literature and probably reflects the level of exposure, as well as the differences in the physiological state and/or metabolic rates of the two mussel species studied. This hypothesis is based on the fact that *Mytilus californianus*, collected at the same site and at the same time, presents much lower Cd concentrations ($< 10 \mu\text{g g}^{-1}$), independent of size (fig. 2). On the other hand, the Cd concentrations reported for subsurface waters of the Pacific and inside the Gulf of California are very similar (Bruland *et al.*, 1978). These differences in metal accumulation among mollusk species have already been observed. Julshamm (1981) found that *Modiolus modiolus* accumulated three times more Cd than *Mytilus edulis*, indicating that this species accumulates more metals than other organisms collected in the same area and at the same level of exposure.

Santa Rosalía is a unique case in the study area. It is one of the few places along the margin of the Gulf of California where important anthropogenic activity occurs off the coast of Baja California. Cu was mined here since the beginning of the century until recent years (Consejo de Recursos Minerales, 1983). A notable characteristic of the mussels collected at Santa Rosalía is the high levels of Cu in *M. capax* (up to $89 \mu\text{g g}^{-1}$), compared to the rest of the sites studied (fig. 2). Similar results were reported by Da Costa Gómez-Bueno and Valle-Díaz (1989), who compared more sites in the Gulf of California. Many authors have shown that mollusks, particularly mussels, are not good indicators of Cu in the marine environment (Phillips, 1976; Martincic *et al.*, 1987). They state that these organisms have a metabolic mechanism that regulates Cu, even though the degree of

El Cd en este estudio presentó un comportamiento espacial característico. Este elemento se encontró en concentraciones mayores en aquellos lugares en que los mejillones se encuentran expuestos a regímenes intensos de surgencia y mezcla de la columna de agua.

Se conoce que el Cd muestra un comportamiento biogeoquímico muy similar al de los nutrientes, particularmente con los fosfatos (Boyle *et al.*, 1976; de Baar *et al.*, 1994), y al igual que los fosfatos, el Cd parece ser controlado por el ciclo de la materia orgánica en la columna de agua (Martin *et al.*, 1976). Esta característica hace que las aguas de surgencia se encuentren enriquecidas en Cd y constituyan la principal fuente de este elemento a los organismos expuestos a ellas.

Las mayores concentraciones de Cd ($27.3 \mu\text{g g}^{-1}$) en el interior del Golfo de California se midieron en *Modiolus capax* recolectado en Bahía de los Ángeles. Este resultado es muy similar a los niveles máximos reportados para *M. capax* de esta localidad en trabajos anteriores (de $39.2 \mu\text{g g}^{-1}$ en Da Costa Gómez-Bueno y Valle-Díaz, 1989), pero más de dos veces mayor que lo encontrado en mejillones *Mytilus californianus* recolectados en la región noroccidental de Baja California (Lares-Reyes, 1988; Muñoz-Barbosa, 1997; Muñoz-Barbosa *et al.*, 1999). Sin embargo, los niveles más altos de Cd medidos en este estudio ($70 \mu\text{g g}^{-1}$) se encontraron en los mejillones *Modiolus modiolus* recolectados en Bahía Tortugas en la región del Pacífico de Baja California. Estos niveles de Cd son de los más altos publicados en la literatura y probablemente no sólo reflejen el nivel de exposición, sino también las diferencias en el estado fisiológico y/o tasas metabólicas de las dos especies de mejillones estudiadas. Esta hipótesis se basa en el hecho de que el mejillón *Mytilus californianus* recolectado en la misma localidad y al mismo tiempo presenta concentraciones de Cd mucho más bajas ($<10 \mu\text{g g}^{-1}$), independientemente de la talla (fig. 2). Por otro lado, la concentración de Cd en aguas subsuperficiales reportadas para la zona del Pacífico y en el

regulation seems to depend on many factors, including age, as well as the degree of exposure of the mollusks to the pollutant. However, the results of this study seem to contradict this hypothesis. Even though the levels of Cu in the mussels studied are relatively low and do not show a clear spatial trend, the concentrations of Cu in *M. capax* at Santa Rosalía are close to three times greater than those measured at Bahía Tortugas ($34 \mu\text{g g}^{-1}$ in *M. modiolus*), which is the second highest value measured in this study. One explanation may be that at low concentrations, the mussels are capable of regulating Cu, but at relatively high levels of exposure, the metabolic capacity of the mussels to regulate this element is surpassed and a process of accumulation begins (Amiard-Triquet *et al.*, 1986).

In addition to the high Cu values, Santa Rosalía also presented high levels of most of the metals studied; for example, the second highest value measured of Mn (916 and $462 \mu\text{g g}^{-1}$ for medium and large sizes, respectively), Al ($426 \mu\text{g g}^{-1}$ for medium sizes), Zn ($321 \mu\text{g g}^{-1}$ for medium sizes) and Se ($2.7 \mu\text{g g}^{-1}$ for medium sizes). This site also presented the highest concentrations of Ag ($1.1 \mu\text{g g}^{-1}$ in large mussels) and As ($24.6 \mu\text{g g}^{-1}$ in large mussels). These results indicate that the mobilization of materials resulting from the copper mining activity, is also mobilizing other elements into the environment.

Ag, As and Se presented little variability in the mussels examined in the study area. In addition to the results reported for Santa Rosalía, the concentrations of these elements were relatively low and probably reflect the natural levels for these regions and uncontaminated areas in general.

Due to the marked effect that the sampling site had on the metal levels measured in the mussels *Modiolus* sp., this study only shows a general trend for the effect of size on the accumulation of the elements quantified in this study (fig. 3).

Even when the levels of the bioavailable heavy metals in the environment constitute the

interior del Golfo de California son muy similares (Bruland *et al.*, 1978). Estas diferencias en acumulación de metales entre especies de moluscos ya han sido observadas anteriormente. Por ejemplo, Julshamn (1981) encontró que el mejillón *Modiolus modiolus* acumuló tres veces más Cd que *Mytilus edulis*, lo que indica que esta especie acumula más metales que otros organismos recolectados en la misma localidad y con el mismo nivel de exposición.

La localidad de Santa Rosalía presenta una característica única en el área de estudio; ésta es una de las pocas localidades en los márgenes del Golfo de California donde se ha desarrollado una actividad antropógena importante frente a la costa de Baja California. Santa Rosalía es conocida por su explotación minera de Cu desde principios de siglo hasta años recientes (Consejo de Recursos Minerales, 1983). Una de las características sobresalientes de los mejillones recolectados en Santa Rosalía son los altos niveles de Cu en *Modiolus capax* (hasta $89 \mu\text{g g}^{-1}$), comparados con el resto de las localidades estudiadas (fig. 2). Resultados similares fueron reportados por Da Costa Gómez-Bueno y Valle-Díaz (1989), comparando un mayor número de localidades en el Golfo de California. Diversos autores han señalado que los moluscos, en general, y los mejillones, en particular, no son buenos indicadores de Cu en el medioambiente acuático (Phillips, 1976; Martincic *et al.*, 1987). Las razones que argumentan son la existencia de un mecanismo de regulación metabólica de Cu en estos organismos, aunque el grado de regulación parece depender de varios factores, entre ellos la edad, así como el grado de contaminación a los que los moluscos se encuentran expuestos. Sin embargo, los resultados de este estudio parecen contradecir esta hipótesis. Si bien los niveles de Cu en los mejillones estudiados son relativamente bajos y no muestran una tendencia espacial clara, las concentraciones de Cu en *M. capax* de Santa Rosalía son cerca de tres veces mayores que los medidos en Bahía Tortugas (de $34 \mu\text{g g}^{-1}$ en *M. modiolus*), que corresponde al siguiente valor más alto medido en

principal variation of metals in the mussels, there are other sources of variability. These include size, growth rate, age, sex, seasonal variations, reproductive condition, position in the water column, salinity, temperature and interaction with other contaminants in the environment (Bayne *et al.*, 1976; Boyden, 1977; Phillips, 1980; Latouche and Mix, 1982; Lobel *et al.*, 1991; Páez-Osuna *et al.*, 1995). Of these, the reproductive condition is the factor that has received most attention, due to the effect that the gonadal tissue has on metal dilution (Oullete, 1981). In fact, the monitoring programs that use mussels as bioindicator organisms generally analyze only the somatic tissue and eliminate the gonads (Stephenson *et al.*, 1979; Lauenstein *et al.*, 1990).

A good many of the studies related to the effect of organism size on the accumulation of metals have dealt with the kinetic accumulation of Hg. These studies show a positive relationship between the accumulation of Hg and the size (age) of the organisms (Phillips, 1980). In contrast, other metals generally show a decrease in concentration with respect to size (age) or an independence of size with respect to the accumulation of metals (Boyden, 1974, 1977; Latouche and Mix, 1982; Lobel, 1987). This seems to indicate that other factors, such as bioavailability at each site, seasonal variation and reproductive condition play a more important role in bioaccumulation. In this study, only the elements that showed a relatively low variability among sites seemed to be affected by the size of the organisms. Among these, Ag and As were the metals that presented a clearer positive relationship with size (fig. 3). For the remaining metals, the local effect is a much more important source of variation for the heavy metals in the organisms.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (project PCC NCNA-050364) and the Secretaría de Educación Pública (project 880532) for financial support; as well as two anonymous

este estudio. Una explicación para este comportamiento es la probable regulación de Cu a bajas concentraciones, pero a niveles relativamente elevados de exposición a este metal, la capacidad de regulación metabólica de los mejillones es superada e inicia un proceso de acumulación (Amiard-Triquet *et al.*, 1986).

Además de los altos valores de Cu medidos en Santa Rosalía, esta localidad también se destacó por presentar niveles altos para la mayoría de los metales estudiados. Por ejemplo, esta zona presentó el segundo valor más alto medido de Mn (916 y 462 $\mu\text{g g}^{-1}$ para la talla mediana y la grande, respectivamente), Al (426 $\mu\text{g g}^{-1}$ para la talla mediana), Zn (321 $\mu\text{g g}^{-1}$ para la talla mediana) y Se (2.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ para la talla mediana). Asimismo, en esta localidad se midieron las concentraciones más altas de Ag (1.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ en mejillones de talla grande) y As (24.6 $\mu\text{g g}^{-1}$ en talla grande). Estos resultados indican que la movilización de materiales, producto de la actividad minera de Cu, también es capaz de movilizar al ambiente otros elementos de manera importante.

Los metales Ag, As y Se presentaron poca variabilidad en los mejillones examinados en el área de estudio. Además de los resultados indicados para Santa Rosalía, las concentraciones de estos elementos fueron relativamente bajas y probablemente reflejen los niveles naturales para estas regiones y en general para áreas libres de contaminación.

Debido al marcado efecto de la localidad de muestreo sobre los niveles de metales medidos en los mejillones *Modiolus sp.*, nuestro análisis sólo permite obtener una tendencia general del efecto de la talla sobre la acumulación de los elementos cuantificados en este estudio (fig. 3).

Aun cuando los niveles de metales pesados biodisponibles en el ambiente constituyen la principal causa de variación de metales en los mejillones, otras fuentes de variabilidad incluyen el tamaño, tasa de crecimiento, edad, sexo, variaciones estacionales, condición reproductiva, posición en la columna de agua, salinidad,

reviewers for their valuable comments to the manuscript.

English translation by Jennifer Davis.

temperatura e interacción con otros contaminantes en el ambiente (Bayne *et al.*, 1976; Boyden, 1977; Phillips, 1980; Latouche y Mix, 1982; Lobel *et al.*, 1991; Páez-Osuna *et al.*, 1995). Entre éstos, probablemente la condición reproductiva es el factor que mayor atención ha recibido, debido al efecto de dilución de metales que muestra el tejido gonadal (Oullete, 1981). De hecho, en los programas de monitoreo que emplean mejillones como organismos bioindicadores, generalmente se analiza sólo el tejido somático, eliminando previamente las gónadas (Stephenson *et al.*, 1979; Lauenstein *et al.*, 1990).

Una parte importante de los estudios relacionados con el efecto de la talla de los organismos en la acumulación de metales han sido desarrollados sobre la cinética de acumulación de Hg. Éstos han mostrado una relación positiva de la acumulación de Hg con respecto al tamaño (edad) de los organismos (Phillips, 1980). En contraste, otros metales generalmente han mostrado un decremento en la concentración con respecto al tamaño (edad) o muestran una independencia del tamaño con respecto a la acumulación de metales (Boyden, 1974, 1977; Latouche y Mix, 1982; Lobel, 1987). Lo anterior parece indicar que otros factores, tales como la biodisponibilidad en cada lugar, la variación estacional y la condición reproductiva juegan un papel más importante sobre la bioacumulación. En nuestro estudio, sólo aquellos elementos que muestran una variabilidad relativamente baja entre localidades parecen ser afectados por el tamaño de los organismos. Entre éstos, la Ag y el As fueron los metales que presentan una relación positiva más clara con la talla (fig. 3). Para el resto de los metales estudiados, es evidente que el efecto local es mucho más importante como fuente de variación de los metales pesados en los organismos.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el interés y el apoyo financiero para la realización de este estudio al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (convenio PCC NCNA-050364) y a la Secretaría de Educación Pública (convenio 880532). También se agradece a los revisores anónimos sus valiosas sugerencias que ayudaron a mejorar este trabajo.

REFERENCIAS

- Amiard-Triquet, C., Berthet, B., Metayer, C. and Amiard, J.C. (1986). Contribution to ecotoxicological study of cadmium, copper and zinc in the mussel *Mytilus edulis*. II. Experimental study. *Mar. Biol.*, 92: 7–13.
- Bayne, B.L., Bayne, C.J., Carefoot, T.C. and Thompson, R.J. (1976). The physiological ecology of *Mytilus californianus* Conrad. I. Metabolism and energy balance. *Oecologia*, 22: 211–228.
- Beliaeff, B., O'Connor, T.P., Daskalakis, D.K. and Smith, P.J. (1997). US Mussel Watch data from 1986 to 1994: Temporal trend detection at large spatial scales. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 1411–1415.
- Boyden, C.R. (1974). Trace elements contents and body size in molluscs. *Nature*, 251: 311–314.
- Boyden, C.R. (1977). Effect of size upon metal content of shellfish. *J. Mar. Biol. Assoc. UK*, 57: 675–714.
- Boyle, E.A., Sclater, F. and Edmond, J.M. (1976). On the marine geochemistry of cadmium. *Nature*, 263: 42–44.
- Bruland, K.W., Knauer, G.A. and Martin, J.H. (1978). Cadmium in Northeast Pacific waters. *Limnol. Oceanogr.*, 22(4): 618–625.
- Carriquiry, J.D. and Sánchez, A. (1999). Sedimentation in the Colorado River Delta and Upper Gulf of California after nearly a century of discharge loss. *Mar. Geol.*, 158: 125–145.
- Castro-Castro, P.G. (1999). Flujo de metales en sedimentos en suspensión en el delta del Río Colorado. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, BC, México, 90 pp.
- Consejo de Recursos Minerales (1983). Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, México.
- Cossa, D., Bourget, E. and Piuze, J. (1979). Sexual maturation as a source of variation in the relationship between cadmium concentration and body weight of *Mytilus edulis* (L.). *Mar. Pollut. Bull.*, 10: 174–176.
- Da Costa Gómez-Bueno, C.E. y Valle-Díaz, N. (1989). Disponibilidad biológica de metales pesados en el mejillón *Modiolus capax* del Mar de Cortés. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, BC, México, 77 pp.
- de Baar, H.J.W., Saager, P.M., Nolthing, R.F. and van der Meer, J. (1994). Cadmium versus phosphate in the world ocean. *Mar. Chem.*, 46: 261–281.
- Frazier, J.M., George, S.G., Overmell, J., Coombs, T.L. and Kagi, J. (1985). Characterization of two molecular weight classes of cadmium binding proteins from the mussel *Mytilus edulis* (L.). *Comp. Biochem. Physiol.*, 80C: 257–262.
- Garrels, R.M., Mackenzie, F.T. and Hunt, C. (1975). Chemical Cycles and the Global Environment. Assessing Human Influences. William Kaufmann, Los Altos, California, 206 pp.
- Goldberg, E.D. (1975). The Mussel Watch: A first step in the global marine monitoring. *Mar. Pollut. Bull.*, 6: 111.
- Goldberg, E.D., Koide, M., Hodge, V., Flegal, A.R. and Martin, J. (1978). US Mussel Watch: 1977–1978 results on trace metals and radionuclides. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 16: 69–93.
- Gutiérrez-Galindo, E.A., Flores-Muñoz G., Villaescusa-Celaya, J.A. and Arreola-Chimal, A. (1994). Spatial and temporal variations of arsenic and selenium in a biomonitor (*Modiolus capax*) from the Gulf of California. *Mar. Pollut. Bull.*, 28: 330–333.
- Julshamn, K. (1981). Studies on major and minor elements in molluscs in western Norway. *Fisk. Dir. Skr. Ser. Emering.*, 1(5): 215–234.
- Lantzzy, R. and Mackenzie, F.T. (1979). Atmospheric trace metals: Global cycles and assessment of Man's impact. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 511–525.
- Lares-Reyes, M.L.C. (1988). Variación temporal de cadmio y mercurio biodisponibles en una zona de surgencia costera. Tesis de maestría, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, BC, México, 99 pp.
- Lares, M.L. and Orians, K.S. (1997). Natural Cd and Pb variations in *Mytilus californianus* during the upwelling season. *Sci. Total Environ.*, 197: 177–195.
- Latouche, Y.D. and Mix, M.C. (1982). The effect of depuration, size and sex on trace metal levels in bay mussels. *Mar. Pollut. Bull.*, 13(1): 27–29.

- Lauenstein, G.G., Robertson, A. and O'Connor, T.P. (1990). Comparison of trace metal data in mussels and oysters from a Mussel Watch Program of the 1970's with those from 1980's program. *Mar. Pollut. Bull.*, 21: 440-447.
- Lobel, P.B. (1987). Short-term and long-term uptake of zinc by the mussel *Mytilus edulis*: A study in individual variability. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 16: 723-732.
- Lobel, P.B. and Wright, D.A. (1982). Gonadal and nongonadal zinc concentrations in mussels. *Mar. Pollut. Bull.*, 13: 329-323.
- Lobel, P.B., Bajdik, C.D., Belkhome, S.P., Jackson, S.E. and Longerich, H.P. (1991). Improved protocol for collecting Mussel Watch specimens taking into account sex, size, condition, shell shape and chronological age. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 21: 409-414.
- Marigómez, I. and Ireland, M.P. (1990). A laboratory study of cadmium exposure in *Littorina littorea* in relation to environment cadmium and exposure time. *Sci. Total Environ.*, 90: 75-87.
- Martin, J.H. and Meybeck, M. (1979). Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Mar. Chem.*, 7: 173-206.
- Martin, J.H., Bruland, K.W. and Broenkow, W.W. (1976). Cadmium transport in the California Current. In: H.L. Windom and R.A. Duce (eds.), *Marine Pollution Transfer*. Health, Lexington, MA, pp. 159-197.
- Martincic, D., Nurnberg, H.W. and Branica, M. (1987). Bioaccumulation of metals by bivalves from the Limski Kanal (North Adriatic Sea). III. Copper distribution between *Mytilus galoprovincialis* (Lmk), and ambient water. *Sci. Total Environ.*, 60: 121-142.
- Muñoz-Barbosa, A. (1997). Variabilidad espacial y temporal de metales pesados en la costa nor-occidental de Baja California mediante el uso de *Mytilus californianus* como bioindicador. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, BC, México, 106 pp.
- Muñoz-Barbosa, A., Gutiérrez-Galindo, E.A. and Flores-Muñoz, G. (1999). *Mytilus californianus* as an indicator of heavy metals on the northwest coast of Baja California, Mexico. *Mar. Environ. Res.*, 48: 1-22.
- Olguín-Espinoza, G. (1989). Metales traza en moluscos del Valle de Mexicali y el Alto Golfo de California. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, BC, México, 61 pp.
- Orren, M.J., Eagle, G., Henning, H.F.K.-O. and Green, A. (1980). Variations in trace metals contents of the mussel *Choromytilus meridionalis* (Kr) with season and sex. *Mar. Pollut. Bull.*, 11: 253-257.
- Oullete, T.R. (1981) Seasonal variation of trace-metal in the mussel *Mytilus californianus*. *Environ. Cons.*, 8: 53-58.
- Páez-Osuna, F., Frías-Espicueta, M.G. and Osuna-López, J.I. (1995). Trace metal concentration in relation to season and gonadal maturation in the oyster *Crassostrea iridescens*. *Mar. Environ. Res.*, 40: 19-31.
- 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. *Mar. Biol.*, 38: 59-69.
- Phillips, D.J.H. (1977). The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in the marine environments: A review. *Environ. Pollut.*, 13: 281-317.
- Phillips, D.J.H. (1980). *Quantitative Aquatic Biological Indicators*. Applied Sci. Publ., London, 488 pp.
- Phillips, D.J.H. and Segar, D.A. (1986). Use of bio-indicators in monitoring conservative contaminants: Programme design imperatives. *Mar. Pollut. Bull.*, 17(1): 10-17.
- Segar, D.A., Collins, J.D. and Riley, J.P. (1971). The distribution of major and some minor elements in marine animals. *J. Mar. Biol. Assoc. UK*, 25: 679-688.
- 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, 102 pp.

**BIOACUMULACIÓN DE METALES EN MEJILLONES DE CUATRO
SITIOS SELECTOS DE LA REGIÓN COSTERA DE BAJA CALIFORNIA**

**BIOACCUMULATION OF METALS IN MUSSELS FROM FOUR SITES OF
THE COASTAL REGION OF BAJA CALIFORNIA**

Efraín A. Gutiérrez-Galindo*
Julio A. Villaescusa-Celaya
Anabel Arreola-Chimal

Instituto de Investigaciones Oceanológicas
Universidad Autónoma de Baja California
Apartado postal 453
Ensenada, CP 22800, Baja California, México
* E-mail: efrain@bahia.ens.uabc.mx

Recibido en junio de 1999; aceptado en agosto de 1999

RESUMEN

En este estudio se evalúan las concentraciones y variaciones de Cu, Mn, Zn, Al, Cd, Ag, As y Se entre diferentes clases de talla de *Modiolus capax*, residente en Punta Estrella, Bahía de los Ángeles y Santa Rosalía en el Golfo de California, y de *Modiolus modiolus* y *Mytilus californianus*, en la localidad de Bahía Tortugas en el Pacífico. Para este propósito, durante noviembre de 1988 se recolectaron mejillones de estas especies y se realizó una selección de 45 organismos (tres réplicas integradas de 15 individuos cada una), midiendo variables biométricas en talla grande (88–98 mm), talla mediana (70–87 mm) y talla chica (56–66 mm). Por cada grupo de 15 muestras se analizaron estándares de referencia y blancos de procedimiento. Los resultados indican que la distribución geográfica y la acumulación de metales en las diferentes tallas se encuentran influenciadas principalmente por las fuentes de aporte, la biodisponibilidad en cada lugar y la condición biológica de los organismos. Los mejillones presentaron niveles de Cu independientes de la talla en la región, excepto en Santa Rosalía. El Zn, Cd y Se indican una fuerte variabilidad regional y no mostraron una tendencia clara con respecto a la talla de los organismos. El Al mostró una alta variabilidad regional, con una tendencia a acumularse en organismos de talla chica. El As y Se presentaron concentraciones mayores en mejillones de talla grande a mediana, independientemente de la localidad de recolección. El Mn tiende a acumularse en tallas grandes y medianas y mostró una dependencia de la localidad de recolección. Comparativamente, en Bahía Tortugas, *M. californianus* acumula el Cu, Mn y Cd en una proporción tres veces menor que *M. modiolus* al mismo nivel de exposición. En cuanto a la distribución geográfica en el Golfo de California, ésta fue similar para el Mn, Al y Zn, con mayores concentraciones en la parte norte, probablemente debido a que los mejillones se encuentran expuestos a estos metales asociados con el material sedimentario resuspendido en el delta del Río Colorado. El Cd presentó niveles de 70 y 27 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía Tortugas y Bahía de los Ángeles, respectivamente, localidades expuestas a fenómenos de surgencia costera. El Cu presentó niveles relativamente bajos ($<35 \mu\text{g g}^{-1}$), con excepción de Santa Rosalía (89 $\mu\text{g g}^{-1}$), conocida por la explotación minera de Cu realizada en esta zona. El As, Se y Ag presentaron poca variabilidad en el área estudiada, con niveles bajos que reflejan niveles naturales en las localidades estudiadas.

Palabras clave: metales pesados, mejillones, talla, Golfo de California.

ABSTRACT

This study analyzes the concentrations and variations of Cu, Mn, Zn, Al, Cd, Ag, As and Se among different size classes of *Modiolus capax*, from Punta Estrella, Bahía de los Ángeles and Santa Rosalía in the Gulf of California, and of *Modiolus modiolus* and *Mytilus californianus*, from Bahía Tortugas in the Pacific. During November 1988, mussels of these species were collected and 45 organisms were selected (three replicates of 15 organisms each). Their biometric variables were measured: large size (88–98 mm), medium size (70–87 mm) and small size (56–66 mm). The reference standards and procedural blanks were analyzed for each group of 15 samples. The results indicate that the geographic distribution and accumulation of metals in the different sizes are mainly influenced by the sources of input, bioavailability in each place and the biological condition of the organisms. The mussels presented Cu levels independent of size in the region, except at Santa Rosalía. Zn, Cd and Se showed strong regional variability, but no clear trend with respect to the size of the organisms. Al showed high regional variability and a tendency to accumulate in small organisms. As and Se presented higher concentrations in the large to medium mussels, regardless of the sampling site. Mn tended to accumulate in large and medium mussels and was dependent on the sampling site. In Bahía Tortugas, *M. californianus* accumulates Cu, Mn and Cd at a rate three times lower than *M. modiolus* at the same level of exposure. Within the Gulf of California, the geographic distribution of Mn, Al and Zn was similar, with higher concentrations in the northern part. This is probably because the mussels are exposed to these metals through the sedimentary material resuspended in the Colorado River Delta. Cd presented levels of 70 and 27 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía Tortugas and Bahía de los Ángeles, respectively; both sites are exposed to coastal upwelling. Cu presented relatively low levels ($<35 \mu\text{g g}^{-1}$), except at Santa Rosalía (89 $\mu\text{g g}^{-1}$), where Cu is mined. As, Se and Ag presented low variability in the study area, with low levels that reflect natural levels at the sites studied.

Key words: heavy metals, mussels, size, Gulf of California.

INTRODUCCIÓN

Los estudios de la contaminación por metales pesados en el medio ambiente marino tienen el propósito de proteger los ecosistemas marinos costeros, en general, y la salud humana, en particular. Con este fin, se ha propuesto el empleo de organismos centinelas como indicadores biológicos cuantitativos de la contaminación por metales pesados en el medio marino (Goldberg, 1975). Para esto, se han empleado principalmente a moluscos bivalvos, particularmente mejillones, debido a que estos organismos son capaces de bioacumular los metales biodisponibles en el ambiente; además, son recomendados como alternativos a los análisis en sedimentos y agua, porque ofrecen información sobre la fracción biodisponible de estos contaminantes. Las características más importantes que deben presentar los

INTRODUCTION

The purpose of studies on heavy-metal pollution in the marine environment is to protect coastal marine ecosystems, in general, and human health, in particular. Sentinel organisms have been proposed as quantitative biological indicators of heavy-metal pollution in the marine environment (Goldberg, 1975). Bivalve mollusks, particularly mussels, are the organisms most often used, since they can bioaccumulate bioavailable metals in the environment; they are also recommended as alternatives in sediment and water analyses, because they provide information on the bioavailable fraction of these pollutants. In order for an organism to be used as an indicator, it should accumulate the contaminant, be sedentary and representative of a wide area, have a sufficiently long life span so that more than one

organismos para ser empleados como indicadores son: la capacidad de acumular al contaminante, ser sedentario y representativo de una amplia área, ser lo suficientemente longevos para recolectar más de una clase de edad, proveer suficiente tejido para los análisis químicos y tolerar amplios rangos de salinidad (Phillips, 1977; Phillips y Segar, 1986).

En las últimas décadas se han desarrollado programas extensivos de monitoreo de contaminación marina en los que se han utilizado mejillones como organismos centinelas. Entre éstos, destaca el programa iniciado en la década de los setenta, conocido como Mussel Watch (Goldberg *et al.*, 1978; Lauenstein *et al.*, 1990; Beliaeff *et al.*, 1997). Los moluscos bivalvos que con mayor frecuencia se utilizan como indicadores de contaminación son los mejillones del género *Mytilus*, así como ostiones del género *Crassostrea* spp. y *Ostrea* spp. También se han utilizado mejillones del género *Modiolus* en diversos estudios de contaminación por metales pesados en la zona costera (Segar *et al.*, 1971; Julshamn, 1981).

Los metales pesados son constituyentes naturales del agua de mar, y son derivados de la erosión de las rocas, vulcanismo e hidrotermalismo, principalmente. Estos elementos se interrelacionan con el medio ambiente, mediante un balance conocido como ciclos biogeoquímicos naturales (Garrels *et al.*, 1975; Lantzy y Mackenzie, 1979). El aumento en la actividad industrial ha generado como subproducto una gran cantidad de metales que han sido descargados al medio ambiente a niveles 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 metales pesados puede ser tan importante y aun exceder la movilización natural.

La acumulación de metales por organismos es un proceso complejo, gobernado por una variedad de mecanismos externos e internos. Los factores que tienen un papel determinante en la acumulación de los metales son: la talla de los organismos (Boyden, 1974, 1977; Cossa *et al.*, 1979); el sexo (Orren *et al.*, 1980; Latouche y Mix, 1982); la

age class can be collected, provide sufficient tissue for the chemical analysis and tolerate wide ranges of salinity (Phillips, 1977; Phillips and Segar, 1986).

In the past decades, extensive monitoring programs of marine pollution have been developed that use mussels as sentinel organisms. The most notable program is the Mussel Watch that began in the 1970s (Goldberg *et al.*, 1978; Lauenstein *et al.*, 1990; Beliaeff *et al.*, 1997). The bivalve mollusks most frequently used as indicators of pollution are the mussels of the genus *Mytilus*, as well as oysters of the genus *Crassostrea* spp. and *Ostrea* spp. Mussels of the genus *Modiolus* have also been used in many studies on heavy-metal pollution in coastal zones (Segar *et al.*, 1971; Julshamn, 1981).

Heavy metals occur naturally in sea water as a result of rock erosion, volcanism and hydrothermal processes. These elements interact with the environment as a result of natural biogeochemical cycles (Garrels *et al.*, 1975; Lantzy and Mackenzie, 1979). Industrial growth has generated many metals as by-products that are discharged into the environment at levels that affect the natural cycles of the elements (Garrels *et al.*, 1975). In some instances, the anthropogenic mobilization of heavy metals has been considered to be as important or even exceed the natural mobilization.

The accumulation of metals in organisms is a complex process, governed by a variety of external and internal mechanisms. The factors that play an important role in the accumulation of metals are: size of the organisms (Boyden, 1974, 1977; Cossa *et al.*, 1979); sex (Orren *et al.*, 1980; Latouche and Mix, 1982); biochemical composition of the organisms and genetic factors (Frazier *et al.*, 1985); spawning cycles that affect the condition and weight of the organism (Lobel and Wright, 1982; Marigómez and Ireland, 1990); as well as bioavailability of the metal, temperature and salinity (Phillips, 1976; Lares and Orians, 1997).

This study aims to determine the variation of Cu, Mn, Zn, Al, Cd, Ag, As and Se among three

composición bioquímica de los organismos y factores genéticos (Frazier *et al.*, 1985); los ciclos de desove, que afectan la condición y peso de los organismos (Lobel y Wright, 1982; Marigómez e Ireland, 1990); así como la biodisponibilidad del metal, temperatura y salinidad (Phillips, 1976; Lares y Orians, 1997).

El propósito de este estudio es determinar la variación de Cu, Mn, Zn, Al, Cd, Ag, As y Se entre las tres clases de talla de *Modiolus capax* recolectados en Punta Estrella, Bahía de los Ángeles y Santa Rosalía, en el Golfo de California, y de *Modiolus modiolus* y *Mytilus californianus* recolectados en la localidad de Bahía Tortugas, en el Pacífico, así como conocer y comparar las concentraciones de los metales pesados en las distintas especies de mejillones entre las cuatro localidades de recolección.

MATERIALES Y MÉTODOS

Recolección

El área de estudio y las localidades de muestreo de mejillones *Modiolus capax* en el Golfo de California y de *M. modiolus* y *Mytilus californianus* en el Pacífico se muestran en la figura 1. Durante noviembre de 1988 se recolectaron mejillones de estas especies utilizando guantes de tela y cuchillo para buceo de acero inoxidable. Los mejillones se limpiaron en el campo y se colocaron en bolsas de plástico con cierre hermético previamente lavadas. Cada muestra fue etiquetada y congelada con hielo seco (CO₂ sólido) a -20°C, hasta su posterior análisis en el laboratorio.

Disección

Los mejillones se descongelaron y se hizo una selección de 45 organismos para todas las localidades de muestreo por cada clase de talla: clase grande, 88–98 mm; clase mediana, 70–87 mm; clase chica, 56–66mm. Se eliminó el sedimento y material biológico adherido a la superficie exterior de las conchas; posteriormente, los

size classes of *Modiolus capax* collected at Punta Estrella, Bahía de los Ángeles and Santa Rosalía, in the Gulf of California, and of *Modiolus modiolus* and *Mytilus californianus* collected at Bahía Tortugas, in the Pacific. It also compares the concentrations of the heavy metals in the different mussel species among the four sampling sites.

MATERIAL AND METHODS

Collection

Figure 1 shows the study area and sampling sites of *Modiolus capax* in the Gulf of California and of *M. modiolus* and *Mytilus californianus* in the Pacific. The specimens were collected during November 1988 using cloth gloves and a stainless steel diver's knife. The mussels were cleaned in the field and placed in clean, plastic bags with hermetic seals. Each sample was labeled and frozen on dry ice (solid CO₂) at -20°C until the laboratory analysis.

Dissection

After the mussels had thawed, 45 organisms were selected from each sampling site and size class: large, 88–98 mm; medium, 70–87 mm; small, 56–66 mm. The outer surface of the shells was cleaned of sediment and biological matter. The organisms were rinsed with deionized water to prevent possible contamination of the subsequent phases of analysis. Three replicates of 15 organisms each were formed to reduce as much as possible the individual variation of the metal concentrations (Stephenson *et al.*, 1979).

The byssus and gonad tissue were removed from the organisms (Oullete, 1981). The length, width, height and tissue and gonad weight were recorded for each organism of the first replicate. The biological matter obtained was homogenized in a Virtis 45 homogenizer, equipped with titanium blades. The percentage of humidity was obtained from 1 to 2 g of the homogenized tissue, dried at 72°C for three days.

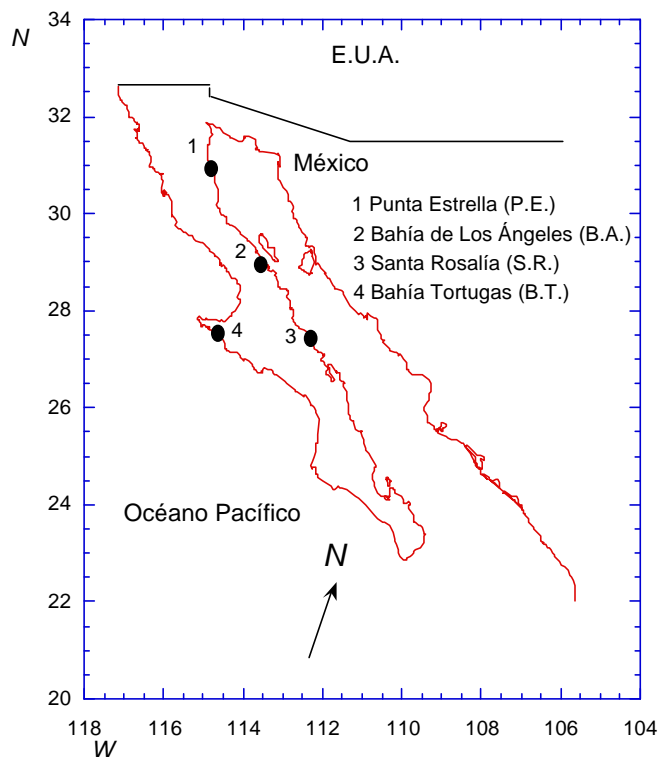


Figura 1. Localidades de recolección de mejillones *Modiolus capax* en el Golfo de California, y de *Modiolus modiolus* y *Mytilus californianus* en Bahía Tortugas.

Figure 1. Sampling sites of the mussels *Modiolus capax* in the Gulf of California, and of *Modiolus modiolus* and *Mytilus californianus* in Bahía Tortugas.

organismos se enjuagaron con agua desionizada para preveer una posible contaminación en los pasos posteriores de análisis. Para el análisis, se separaron tres réplicas integradas de 15 organismos cada una, para reducir al mínimo la variación individual de la concentración de los metales (Stephenson *et al.*, 1979). A todos los organismos se les eliminó el *byssus* y el tejido de la gónada (Oullete, 1981). A la primera réplica se le tomaron sus características biométricas como el largo, ancho y alto, peso de tejido y gónada de manera individual. El material biológico obtenido se homogeneizó en un homogeneizador Virtis 45, equipado con navajas de titanio. El porcentaje de humedad se obtuvo tomando de 1 a 2 g de tejido homogeneizado secado a 72°C por tres días.

Digestion

The digestion of the tissue to determine most of the metals was conducted in accordance with the method of the California State Mussel Watch Program (Stephenson *et al.*, 1979). Due to problems of volatilization of As and Se, the technique of Gutiérrez-Galindo *et al.* (1994) was used.

Instrument analysis

The metals were quantified with a Thermo Jarell Ash (TJA) Smith Hieltje 12 atomic absorption spectrophotometer. Zn, Cu, Cd and Mn were determined with an air-acetylene flame, and Al

Digestión

La digestión del tejido para la determinación de la mayoría de estos metales se realizó de acuerdo con el método utilizado en el programa de vigilancia sistemática de California, EUA (California State Mussel Watch) (Stephenson *et al.*, 1979). Debido a los problemas de volatilización del As y Se, se empleó una técnica diferente, descrita por Gutiérrez-Galindo *et al.* (1994).

Análisis instrumental

La cuantificación de los metales se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica Thermo Jarell Ash (TJA), modelo Smith Hieftje 12. Los metales Zn, Cu, Cd y Mn se determinaron con una llama de aire-acetileno y el Al, con una llama de aire-óxido nítrico. Para el análisis de Ag, se utilizó un horno de grafito, modelo TJA CTF 188, equipado con un inyector automático Fastac II. Los metales As y Se fueron cuantificados en un generador de hidruros TJA, modelo AVA 440, colocado sobre el espectrofotómetro de absorción atómica. Para el As se empleó una solución reductora de 1% NaBH en 1% NaOH, mientras que para el Se se empleó una solución de 0.1% NaBH en 1% NaOH, siguiendo el manual de operación del instrumento.

Control de calidad

Como control de calidad de los procedimientos analíticos empleados, por cada grupo de 15 muestras se analizó un estándar de referencia de hojas de cítrico SRM1572 e hígado de bovino SRM1577a (tabla 1), de la National Institute of Standard and Technology (EUA), y un blanco de procedimiento.

Cálculo del índice de condición

El índice de condición de los mejillones se calculó de la siguiente manera: $IC = \text{peso seco del tejido sin gónada (mg)} / \text{largo} * \text{ancho} * \text{alto (cc)}$.

with a nitrous oxide-air flame. A TJA graphite furnace, model CTF 188, equipped with a Fastac II automatic injector was used to analyze Ag. As and Se were quantified with a TJA hydride generator, model AVA 440, fitted to the atomic absorption spectrophotometer. A reducing solution of 1% NaBH in 1% NaOH was used for As, and a solution of 0.1% NaBH in 1% NaOH for Se, in accordance with the manufacturer's instructions.

Quality control

Reference standards consisting of SRM1572 citrus leaves and SRM1577a bovine liver from the US National Institute of Standard and Technology and procedural blanks were used for each group of 15 samples (table 1).

Calculation of the condition index

The condition index of the mussels was calculated as follows: $CI = \text{dry weight of the tissue without the gonad (mg)} / \text{length} * \text{width} * \text{height (cc)}$.

RESULTS

Biological characteristics

The results obtained for the biometric variables, wet weight, percentage of humidity and condition index of the mussels collected are shown in table 2. At Punta Estrella, the average wet weight of the mussel *Modiolus capax* varied from 5.5 to 11.0 g, the condition index from 9.0 to 11.4 mg/cc and humidity from 87% to 88%. At Bahía de los Ángeles, the wet weight of the mussel *M. capax* ranged from 5.2 to 12.5 g, the condition index from 13.6 to 17.0 mg/cc and the average humidity was 84%. At Santa Rosalía, only large and medium mussels of *M. capax* were found; the wet weight varied from 9.8 to 13.4 g, the condition index from 13.2 to 16.4 mg/cc, and humidity from 77% to 85%. At Bahía Tortugas, the mussel *Modiolus modiolus* had a wet weight

Tabla 1. Concentración de metales, en $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco (\pm desviación estándar), en material de referencia certificado por la National Institute of Standard and Technology (EUA) y los resultados obtenidos en este estudio. ND = no detectado, NC = no certificado, NA = no analizado.

Table 1. Metal concentrations, in $\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight (\pm standard deviation), in the reference material certified by the US National Institute of Standard and Technology and the results obtained in this study. ND = not detected, NC = not certified, NA = not analyzed.

	Cu	Mn	Zn	Al	Cd	Ag	As	Se
Hojas de cítrico SRM 1571								
Certificado	16.5 (1)	23 (2)	29 (2)	92 (15)	0.03 (0.01)	NC	3.1	NA
Este estudio	14.6 (0.3)	21.8 (3.9)	29.7 (1.6)	89.8 (16.7)	ND	NA	3.32 (0.5)	NA
Hígado de bovino SRM 1577a								
Certificado	158 (7)	9.9 (0.8)	123 (8)	NC	0.44 (0.06)	0.06	NC	0.7
Este estudio	169 (7)	8.1 (0.3)	119 (4)	24.3 (5.7)	0.4	0.04	NA	0.4 (0.03)

RESULTADOS

Características biológicas

Los resultados obtenidos para las variables biométricas, peso húmedo, porcentaje de humedad e índice de condición de los mejillones recolectados se muestran en la tabla 2. En Punta Estrella, el promedio de peso húmedo de los mejillones *Modiolus capax* varió en un intervalo de 5.5 a 11.0 g, el índice de condición de 9.0 a 11.4 mg/cc y la humedad de 87% a 88%. En Bahía de los Ángeles, el peso húmedo de los mejillones *M. capax* se encontró entre 5.2 y 12.5 g, el intervalo del índice de condición calculado fue de 13.6 a 17.0 mg/cc y la humedad promedio fue de 84%. En Santa Rosalía sólo se encontraron mejillones de *M. capax* de tallas grandes y medianas; el peso húmedo de éstos varió de 9.8 a 13.4 g, el índice de condición de 13.2 a 16.4 mg/cc y la humedad de 77% a 85%. Finalmente, en Bahía Tortugas, los mejillones *Modiolus modiolus* muestreados presentaron un rango de peso húmedo de 7.7 a 25.7 g, un índice de condición entre 19.2 y 21.2 mg/cc y un porcentaje de humedad entre 83% y 85%, mientras que para el

of 7.7 to 25.7 g, a condition index of 19.2 to 21.2 mg/cc and humidity of 83% to 85%; the mussel *Mytilus californianus* had a wet weight of 7.1 to 18.1 g, a condition index that varied little, from 20.2 to 20.4 mg/cc, and humidity of 80% to 82%.

Spatial distribution of the metals per size class

Figure 2 shows the average concentrations, in dry weight, of Cu, Mn, Zn, Al, Cd, Ag, As and Se found in the mussels *Modiolus* sp. and *Mytilus californianus* in the different size classes.

Copper

Cu showed the same spatial behavior in the study area regardless of size (fig. 2). The highest Cu concentration was reported for mussels at Santa Rosalía and the lowest at Bahía de los Ángeles. The differences in Cu among the sites were statistically significant ($\alpha = 0.05$). The Cu concentration in the large mussels varied between 58.6 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Santa Rosalía and 4.9 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles, and in the medium mussels, between 89 $\mu\text{g g}^{-1}$ and 7.1 $\mu\text{g g}^{-1}$. This behavior

Tabla 2. Variables biológicas de los mejillones *Modiolus capax*, *Modiolus modiolus* y *Mytilus californianus*, para tres tallas recolectadas en cada localidad ($n = 15$). IC = índice de condición, NR = no recolectado.

Table 2. Biological variables of the mussels *Modiolus capax*, *Modiolus modiolus* and *Mytilus californianus*, for the three sizes collected at each site ($n = 15$). IC = condition index, NR = not collected.

Talla	Peso húmedo (g)	Humedad (%)	Largo (mm)	Ancho (mm)	Alto (mm)	IC (mg/cc)
Punta Estrella (<i>Modiolus capax</i>)						
Grande	11.0	87	90.3	42.2	36.5	10.3
Mediana	8.7	88	83.2	42.4	32.9	9.0
Chica	5.5	87	64.8	36.2	26.9	11.4
Bahía de los Ángeles (<i>Modiolus capax</i>)						
Grande	12.5	84	89.6	43.1	35.6	17.0
Mediana	10.7	84	87.3	42.1	34.1	13.6
Chica	5.2	84	66.1	35.0	26.3	13.8
Santa Rosalía (<i>Modiolus capax</i>)						
Grande	13.4	77	98.6	47.4	40.2	16.4
Mediana	9.8	85	75.5	43.0	34.4	13.2
Chica	NR	NR	NR	NR	NR	NR
Bahía Tortugas (<i>Modiolus modiolus</i>)						
Grande	25.7	83	88.5	46.4	50.3	21.2
Mediana	13.4	85	70.1	37.1	40.2	19.2
Chica	7.7	83	56.3	33.4	33.2	21.0
Bahía Tortugas (<i>Mytilus californianus</i>)						
Grande	18.1	80	94.3	43.5	43.1	20.4
Mediana	12.8	82	78.6	40.2	37.1	20.2
Chica	7.1	82	63.7	35.1	29.4	20.2

mejillón *Mytilus californianus*, el peso húmedo varió entre 7.1 y 18.1 g, el índice de condición, con poca variación, entre 20.2 y 20.4 mg/cc y el porcentaje de humedad entre 80% y 82%.

Distribución espacial de metales por clases de talla

Las concentraciones promedio, en peso seco, de Cu, Mn, Zn, Al, Cd, Ag, As y Se que se encontraron en los mejillones *Modiolus* sp. y *Mytilus californianus* en las diferentes clases de talla se muestran en la figura 2.

Cobre

El Cu mostró el mismo comportamiento espacial en el área de estudio independientemente de la talla (fig. 2). Las mayores concentraciones de Cu se midieron en mejillones de Santa Rosalía y las menores en Bahía de los Ángeles. Las diferencias de Cu entre localidades fueron estadísticamente significativas ($\alpha = 0.05$). Para mejillones de talla grande, las concentraciones de Cu variaron entre 58.6 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Santa Rosalía y 4.9 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía de los Ángeles; para mejillones de talla mediana, las concentraciones variaron entre 89 y 7.1 $\mu\text{g g}^{-1}$; para mejillones de talla pequeña este comportamiento no fue confirmado debido a que no se recolectaron mejillones de esta clase de talla en Santa Rosalía. Para mejillones de talla chica, se encontraron concentraciones de 23.8 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Punta Estrella y 11.9 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía de los Ángeles. Independientemente de las variaciones en concentración de Cu para las diferentes tallas, la razón máximo/mínimo (máx/mín) para las primeras dos clases de talla fue muy similar, de 12 y 12.6 para mejillones grandes y medianos, respectivamente, mientras que para mejillones pequeños, sólo fue de 2.

Manganeso

El Mn mostró las mayores diferencias entre localidades en comparación con el resto de los elementos estudiados. Las razones máx/mín de

was not confirmed in the small mussels, because specimens of this size class were not collected at Santa Rosalía. For the small mussels, concentrations of 23.8 $\mu\text{g g}^{-1}$ were found at Punta Estrella and of 11.9 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles. Regardless of the variations in the Cu concentrations for the different sizes, the maximum/minimum (max/min) ratios for the first two size classes were very similar, of 12 and 12.6 for large and medium mussels, respectively, and only 2 for small mussels.

Manganese

Mn showed the greatest differences among sites, compared to the other elements studied. The max/min ratios for Mn were 24.8, 22.9 and 14.1 for large, medium and small mussels, respectively, and were due to the high concentrations of Mn measured in the mussels of the three size classes collected at Punta Estrella (fig. 2). The Mn concentrations reported for the large mussels were 1628 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Punta Estrella and 65.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles; for the medium mussels, 1445 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Punta Estrella and 63.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles; and for the small mussels, 717 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Punta Estrella and 50.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles.

Zinc

In contrast to Mn, the variability of Zn was one of the lowest in the study area (fig. 2); however, the spatial differences among the three size classes were statistically significant ($\alpha = 0.05$). The average Zn concentrations in the large mussels varied between 295 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Punta Estrella and 126 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles, with a max/min ratio of 2.34. In contrast, the highest Zn concentration in the medium mussels was found at Santa Rosalía, of 321 $\mu\text{g g}^{-1}$, and the lowest at Bahía de los Ángeles, of 113 $\mu\text{g g}^{-1}$, with a max/min ratio of 2.84. The highest average concentration in the small mussels was found at Punta Estrella, 219 $\mu\text{g g}^{-1}$, and the lowest at Bahía

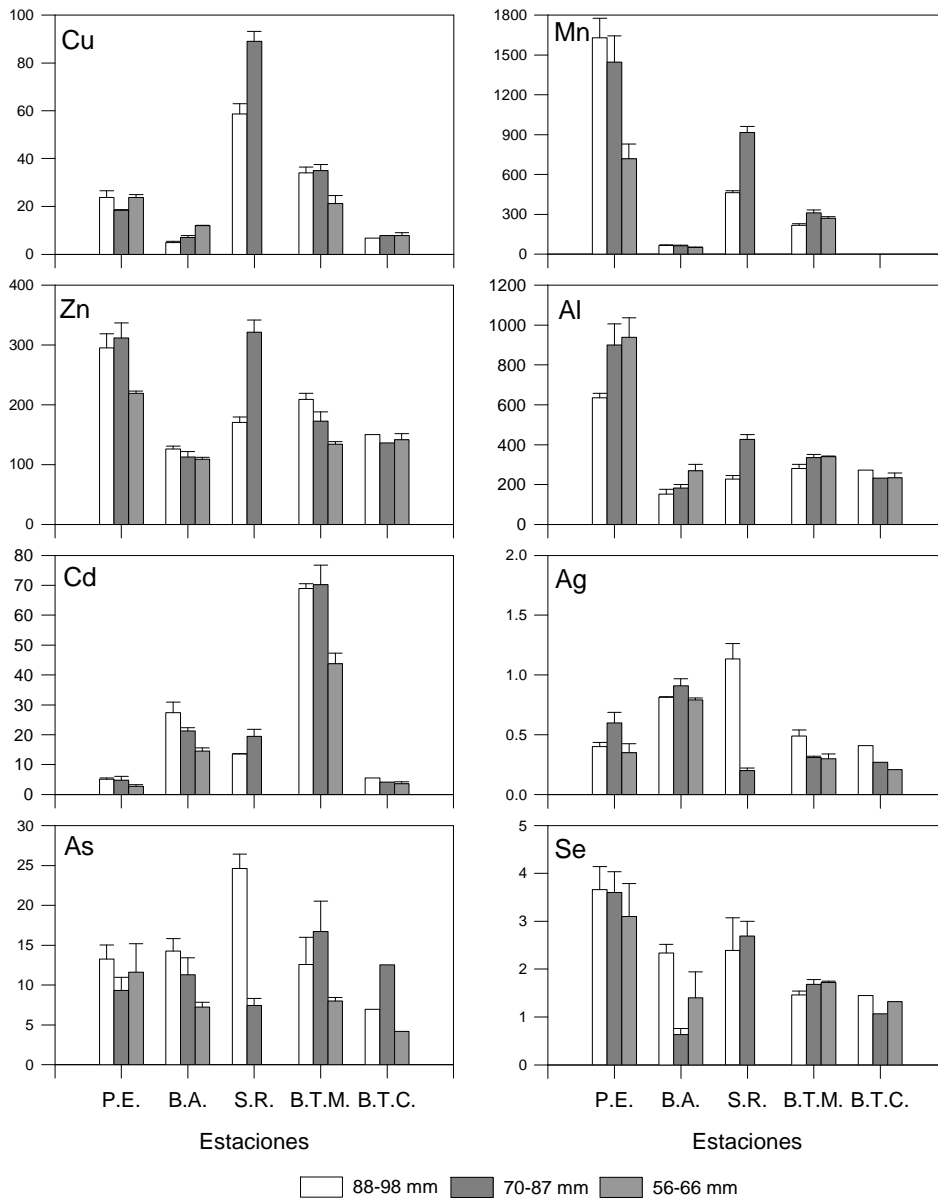


Figura 2. Concentración de metales ($\mu\text{g g}^{-1}$) en mejillones separados por las diferentes clases de talla.

Figure 2. Concentration of metals ($\mu\text{g g}^{-1}$) in mussels sorted into different size classes.

P.E. = Punta Estrella; B.A. = Bahía de los Ángeles; S.R. = Santa Rosalía; B.T.M. = Bahía Tortugas, *Modiolus modiolus*; B.T.C. = Bahía Tortugas, *Mytilus californianus*.

Mn fueron de 24.8, 22.9 y 14.1 para mejillones grandes, medianos y chicos, respectivamente. Este comportamiento se debió a las altas concentraciones de Mn medidos en mejillones recolectados en Punta Estrella, para las tres clases de talla estudiadas (fig. 2). En mejillones de talla grande, las concentraciones de Mn se encontraron entre 1628 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Punta Estrella y 65.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía de los Ángeles. En mejillones de talla mediana, las concentraciones de Mn variaron de 1445 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Punta Estrella a 63.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía de los Ángeles. Finalmente, en mejillones de talla pequeña, las concentraciones fueron de 717 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Punta Estrella y 50.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía de los Ángeles.

Zinc

En contraste con el Mn, el Zn fue de los elementos con menos variabilidad en el área de estudio (fig. 2). Sin embargo, este elemento mostró diferencias espaciales estadísticamente significativas ($\alpha = 0.05$) en las tres clases de talla. En mejillones de talla grande, las concentraciones promedio de Zn variaron entre 295 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Punta Estrella y 126 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía de los Ángeles, con una razón máx/mín de 2.34. En contraste, para los mejillones de talla mediana, la concentración más alta de Zn se encontró en Santa Rosalía, de 321 $\mu\text{g g}^{-1}$, y la más baja en Bahía de los Ángeles, de 113 $\mu\text{g g}^{-1}$, con una razón máx/mín de 2.84. Para mejillones de talla chica, la mayor concentración promedio, 219 $\mu\text{g g}^{-1}$, se encontró en Punta Estrella y la menor, 109 $\mu\text{g g}^{-1}$, en Bahía de los Ángeles, con una razón máx/mín de 2.01.

Aluminio

A pesar de ser un elemento litogénico, el Al en los mejillones varió poco en las tres clases de talla para todas las localidades (fig. 2). En mejillones de talla grande, las concentraciones de Al se encontraron entre 635 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Punta Estrella y 151 $\mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía de los Ángeles. En mejillones

de los Ángeles, 109 $\mu\text{g g}^{-1}$, with a max/min ratio of 2.01.

Aluminum

Even though Al is a lithogenic element, it varied little among the three size classes at the three sites (fig. 2). The Al concentrations in the large mussels were 635 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Punta Estrella and 151 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles; in the medium mussels, 900 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Punta Estrella and 182 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles; and in the small mussels, 939 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Punta Estrella and 269 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles. The max/min ratios for Al were 4.21, 4.95 and 3.49 for large, medium and small mussels, respectively.

Cadmium

Cd showed relatively high variability in the study area (fig. 2). The concentrations of the three size classes were significantly greater ($\alpha = 0.05$) in the mussel *Modiolus modiolus* collected in the Pacific. The Cd concentrations of the three size classes of *M. capax* were also relatively high at Bahía de los Ángeles, compared with the rest of the Gulf of California; however, they were significantly lower ($\alpha = 0.05$) than those of the mussels from Bahía Tortugas. The Cd concentrations in the large mussels varied between 68.9 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía Tortugas and 5.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Punta Estrella; in the medium mussels, between 70.2 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía Tortugas and 4.8 $\mu\text{g g}^{-1}$ at Punta Estrella; and in the small mussels, between 43.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ and 2.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ at the same sites, respectively.

Silver

The levels of Ag in the mussels collected were consistently low. The spatial behavior was relatively heterogeneous and statistically different ($\alpha = 0.05$), regardless of size. In the large mussels, the highest Ag concentration was found at Santa Rosalía, 1.1 $\mu\text{g g}^{-1}$, and the lowest at

de talla mediana, las concentraciones variaron entre $900 \mu\text{g g}^{-1}$ en Punta Estrella y $182 \mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía de los Ángeles, mientras que en la talla chica, variaron entre $939 \mu\text{g g}^{-1}$ en Punta Estrella y $269 \mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía de los Ángeles. Las razones máx/mín calculadas para el Al fueron de 4.21, 4.95 y 3.49 para mejillones grandes, medianos y chicos, respectivamente.

Cadmio

El Cd mostró una variabilidad relativamente elevada en el área de estudio (fig. 2). Para las tres clases de talla recolectadas, las concentraciones fueron significativamente mayores ($\alpha = 0.05$) en los mejillones *Modiolus modiolus* recolectados en el Pacífico. Las concentraciones de Cd en las tres clases de talla de *M. capax* también fueron relativamente altas en Bahía de los Ángeles comparadas con el resto del Golfo de California, pero significativamente menores ($\alpha = 0.05$) que las de los mejillones de Bahía Tortugas. Para mejillones grandes, las concentraciones de Cd variaron entre $68.9 \mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía Tortugas y $5.1 \mu\text{g g}^{-1}$ en Punta Estrella. Para mejillones de talla mediana, las concentraciones variaron entre $70.2 \mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía Tortugas y $4.8 \mu\text{g g}^{-1}$ en Punta Estrella, y para talla chica, entre 43.7 y $2.7 \mu\text{g g}^{-1}$ en las mismas localidades, respectivamente.

Plata

Los niveles de Ag en los mejillones recolectados fueron consistentemente bajos; el comportamiento espacial fue relativamente heterogéneo y estadísticamente diferente ($\alpha = 0.05$), independientemente de la talla. En mejillones de talla grande, la mayor concentración de Ag se encontró en Santa Rosalía, $1.1 \mu\text{g g}^{-1}$, y la menor en Punta Estrella, $0.4 \mu\text{g g}^{-1}$, con una razón máx/mín de 2.83. El intervalo de concentración de Ag en organismos de talla mediana fue de $0.91 \mu\text{g g}^{-1}$ en Bahía de los Ángeles a $0.2 \mu\text{g g}^{-1}$ en Santa Rosalía, con una razón máx/mín calculada para esta clase de 4.55. Finalmente, para mejillones de

Punta Estrella, $0.4 \mu\text{g g}^{-1}$, with a max/min ratio of 2.83. The Ag concentration in the medium organisms was $0.91 \mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles and $0.2 \mu\text{g g}^{-1}$ at Santa Rosalía, with a max/min ratio of 4.55. For the small mussels, the highest Ag concentration was found at Bahía de los Ángeles, $0.79 \mu\text{g g}^{-1}$, and the lowest at Bahía Tortugas, $0.31 \mu\text{g g}^{-1}$, with a max/min ratio of 2.55.

Arsenic

In contrast to the rest of the elements studied, As did not show statistically significant differences ($\alpha = 0.05$) among sites, which indicates the low variability of this element in the study area (fig. 2). The max/min ratios calculated for the three size classes were 1.85, 1.52 and 1.61 for large, medium and small mussels, respectively. The highest average concentration in the large organisms was $24.6 \mu\text{g g}^{-1}$ at Santa Rosalía, and the lowest was $13.3 \mu\text{g g}^{-1}$ at Punta Estrella. The highest average concentration in the medium organisms was $11.3 \mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles, and the lowest was $7.4 \mu\text{g g}^{-1}$ at Santa Rosalía. The highest concentration in the small organisms was $11.6 \mu\text{g g}^{-1}$ at Punta Estrella and the lowest was $7.2 \mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía de los Ángeles.

Selenium

This element showed relatively low concentrations and a low spatial variability (fig. 2); however, it did show statistically significant differences ($\alpha = 0.05$) among the sites studied. The highest Se concentrations were consistently found at Punta Estrella, of 3.7, 3.6 and $3.1 \mu\text{g g}^{-1}$ in large, medium and small mussels, respectively. The lowest Se concentration in the large organisms was $1.4 \mu\text{g g}^{-1}$ at Bahía Tortugas, and 0.64 and $1.4 \mu\text{g g}^{-1}$ in the medium and small organisms at Bahía de los Ángeles, respectively. The max/min ratios calculated for Se were 2.52, 5.63 and 2.21 for large, medium and small mussels, respectively.

talla chica, la mayor concentración de Ag se encontró en Bahía de los Ángeles, $0.79 \mu\text{g g}^{-1}$, y la menor en Bahía Tortugas, $0.31 \mu\text{g g}^{-1}$, con una razón máx/mín calculada de 2.55.

Arsénico

En contraste con el resto de los elementos estudiados, el As no mostró diferencias estadísticamente significativas ($\alpha = 0.05$) entre localidades. Esto indica la poca variabilidad de este elemento en el área de estudio (fig. 2). Las razones máx/mín calculadas para las tres clases de talla fueron de 1.85, 1.52 y 1.61 para mejillones grandes, medianos y chicos, respectivamente. Para organismos de talla grande, la mayor concentración promedio se midió en Santa Rosalía, $24.6 \mu\text{g g}^{-1}$, y la menor en Punta Estrella, $13.3 \mu\text{g g}^{-1}$. Para organismos de talla mediana, la mayor concentración promedio se encontró en Bahía de los Ángeles, $11.3 \mu\text{g g}^{-1}$, y la menor en Santa Rosalía, $7.4 \mu\text{g g}^{-1}$. Finalmente, para organismos de talla chica, la concentración más alta se encontró en Punta Estrella, $11.6 \mu\text{g g}^{-1}$, y la más baja en Bahía de los Ángeles, $7.2 \mu\text{g g}^{-1}$.

Selenio

Este elemento mostró concentraciones relativamente bajas y una baja variabilidad espacial (fig. 2); sin embargo, presentó diferencias estadísticamente significativas ($\alpha = 0.05$) entre las localidades estudiadas. Las mayores concentraciones de Se se encontraron consistentemente en Punta Estrella, de 3.7, 3.6 y $3.1 \mu\text{g g}^{-1}$ en mejillones de talla grande, mediana y chica, respectivamente. La menor concentración de Se para organismos de talla grande se encontró en Bahía Tortugas, $1.4 \mu\text{g g}^{-1}$, y para la talla mediana y la chica en Bahía de los Ángeles, de 0.64 y $1.4 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Las razones máx/mín calculadas para Se fueron de 2.52, 5.63 y 2.21 para mejillones grandes, medianos y chicos, respectivamente.

Concentration of metals in *Modiolus modiolus* and *Mytilus californianus* at Bahía Tortugas

The levels of metals detected in the mussels *Modiolus modiolus* and *Mytilus californianus* collected from the same place at Bahía Tortugas are shown in figure 2. Comparatively, *M. californianus* accumulates metals in a lesser amount with respect to *M. modiolus* at the same level of exposure. This is more evident for Cu, Mn and Cd, where the levels found in *M. californianus* are one third or less (e.g., Mn) than those detected in *M. modiolus*. In contrast, even though the metal concentrations in *M. californianus* were always lower, the differences were less evident for Zn, Al, Ag, As and Se (fig. 2).

Effect of size on metal concentration

The behavior of Cu, Mn, Zn, Al, Cd, Ag, As and Se with respect to the size (millimeters) of the mussel *Modiolus* sp. is shown in figure 3.

Cu presents relatively low concentrations ($< 40 \mu\text{g g}^{-1}$) independent of size, except for the site at Santa Rosalía, where there is a known output of this element to the environment. The Cu concentrations at Santa Rosalía are approximately two to three times greater than at the other sites (fig. 2) and, compared to the levels found in the large organisms, this element is mainly concentrated in the medium organisms (fig. 3). Zn, Cd and Se showed high regional variability, but they did not show a clear trend with respect to the size of the organisms. Al also showed high regional variability; however, it did tend to concentrate in the small mussels.

In contrast to the above mentioned elements, As and Ag showed a clear tendency to concentrate in the large to medium mussels, independent of collection site. Mn also tended to concentrate in the large to medium organisms, but it was strongly influenced by the sampling site. At Bahía de los Ángeles and Bahía Tortugas, the Mn concentrations in the mussels are relatively low

Concentración de metales en *Modiolus modiolus* y *Mytilus californianus* de Bahía Tortugas

Los niveles de metales detectados en los mejillones *Modiolus modiolus* y *Mytilus californianus* recolectados en la misma localidad de Bahía Tortugas se muestran en la figura 2. Comparativamente, se puede ver que la especie *M. californianus* acumula metales en menor cantidad con respecto a *M. modiolus* al mismo nivel de exposición. Esto se hace más evidente para elementos como el Cu, Mn y Cd, donde los niveles encontrados en *M. californianus* corresponden a una tercera parte o menor (e.g., Mn) a los detectados en *M. modiolus*. En contraste, aunque las concentraciones de metales en *M. californianus* siempre fueron menores, estas diferencias fueron mucho menos evidentes para el Zn, Al, Ag, As y Se (fig. 2).

Efecto de la talla sobre la concentración de metales

El comportamiento de los metales Cu, Mn, Zn, Al, Cd, Ag, As y Se con respecto a la talla (milímetros) de los mejillones *Modiolus* sp. se muestra en la figura 3.

El Cu presenta concentraciones relativamente bajas ($< 40 \mu\text{g g}^{-1}$) e independientes de la talla, exceptuando la localidad de Santa Rosalía, donde existe un aporte conocido de este elemento al medio ambiente. En Santa Rosalía las concentraciones de Cu son aproximadamente dos a tres veces mayores que en el resto de las localidades (fig. 2), y comparado con los niveles encontrados en organismos de talla grande, este elemento se concentra principalmente en organismos de talla mediana (fig. 3). El Zn, Cd y Se presentaron una alta variabilidad regional y no muestran una tendencia clara con respecto a la talla de los organismos. El Al también presentó una alta variabilidad regional; sin embargo, muestra una tendencia a concentrarse en mejillones de talla chica.

(< 311 and $66 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively), and the variability of Mn seems to be independent of size. In contrast, at Punta Estrella and Santa Rosalía, the levels of Mn in the mussels are significantly higher (> 1600 and $460 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively), and present a positive relationship with respect to size.

DISCUSSION

The results of this study indicate that the accumulation of metals in the mussels collected in the study area is mainly influenced by the sources. The western margin of the Gulf of California has little anthropogenic activity and therefore practically no pollution by heavy metals. However, in the northernmost part of the Gulf of California the principal sources of heavy metals are the resuspension of sediments, the mining activity around Santa Rosalía and the strong mixing processes due to upwelling (Olguín-Espinoza, 1989; Da Costa Gómez-Bueno and Valle-Díaz, 1989).

The spatial distribution of Mn, Al and Zn was very similar in the study area. The geographic distribution of these elements was characterized by high levels in the northern Gulf of California and relatively low levels at the other collection sites, except at Santa Rosalía (fig. 2). Previous studies have shown this same covariability in these metals in mollusks of the Upper Gulf of California (Olguín-Espinoza, 1989; Da Costa Gómez-Bueno and Valle-Díaz, 1989). The behavior of these elements in mussels can be explained by a mechanism of incorporation and accumulation of particulate sedimentary material in the digestive tract of the organisms. It has been shown that the seasonal variations of Al in *Mytilus californianus* are due to the amount of particulate material in the digestive tract (Oullete, 1981), and that the levels of Al in mussels decrease considerably after the depuration process (Stephenson *et al.*, 1979). Julshamn (1981) found higher levels of Mn in *Modiolus modiolus* compared to other mollusks of the same area.

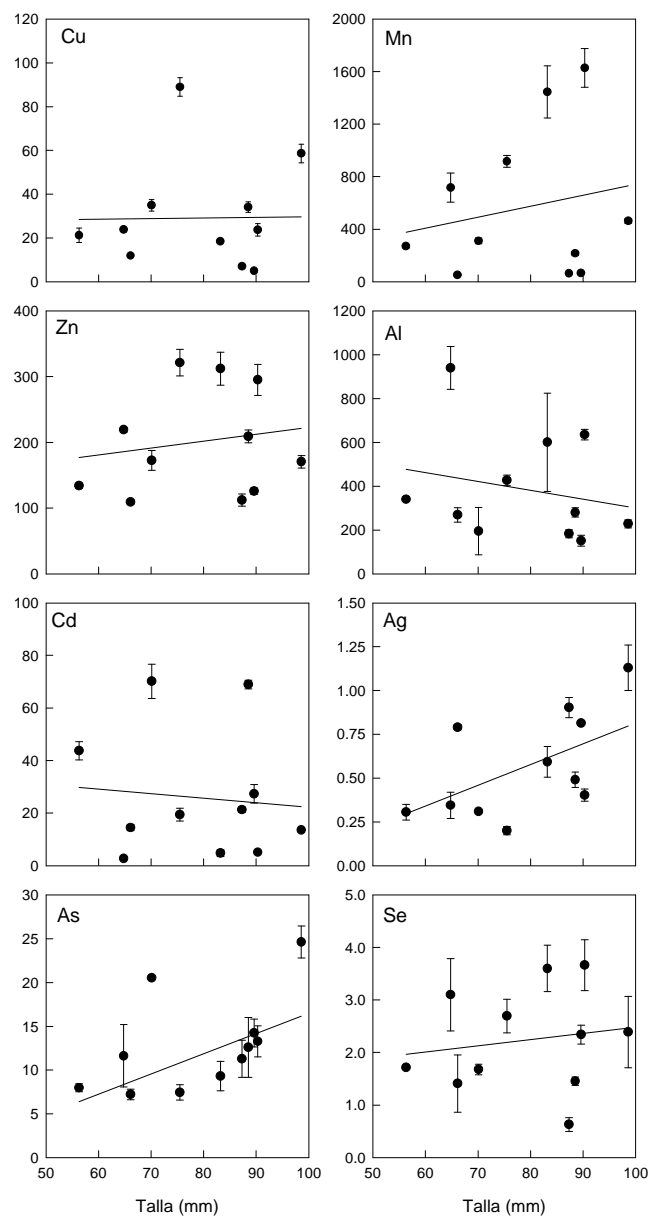


Figura 3. Relación entre la concentración de metales ($\mu\text{g g}^{-1}$) y la talla de mejillones *Modiolus* sp.
Figure 3. Relationship between metal concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$) and size of the mussel *Modiolus* sp.

En contraste con los elementos antes mencionados, el As y Ag muestran una tendencia clara a concentrarse en mejillones de talla grande a mediana, independientemente de la localidad de recolección. El Mn también mostró una tendencia a concentrarse en organismos de talla grande a mediana. Sin embargo, este elemento presenta una fuerte influencia de la localidad de muestreo. En Bahía de los Ángeles y Bahía Tortugas, donde las concentraciones de Mn en los mejillones son relativamente bajas (< 311 y $66 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente), la variabilidad del Mn parece ser independiente de la talla. En contraste, en Punta Estrella y Santa Rosalía, donde los niveles de Mn en los mejillones son significativamente más altos (> 1600 y $460 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente), este elemento presenta una relación positiva con respecto a la talla.

DISCUSIÓN

Los resultados del presente estudio muestran que la acumulación de metales en los mejillones recolectados en el área de estudio se encuentra influenciada principalmente por las fuentes de aporte. La margen occidental del Golfo de California es una región caracterizada por su escasa actividad antropogénica, por lo que puede considerarse prácticamente libre de contaminación por metales pesados. Sin embargo, la resuspensión de material sedimentario en el extremo norte del Golfo de California, la actividad minera en el área de Santa Rosalía y los procesos de fuerte mezcla por surgencia han sido reconocidos como las principales fuentes de metales pesados a la región (Olguín-Espinoza, 1989; Da Costa Gómez-Bueno y Valle-Díaz, 1989).

La distribución espacial del Mn, Al y Zn fue muy similar en el área de estudio. Estos elementos mostraron una distribución geográfica caracterizada por altos niveles en la parte norte del Golfo de California y, con excepción de Santa Rosalía, niveles relativamente menores en el resto de las localidades de recolección (fig. 2). Antecedentes de estudio han mostrado la misma covariabilidad

The lithogenic character of Al and Mn (Lantzy and Mackenzie, 1979) leads us to believe that the mussels of Punta Estrella are exposed to sedimentary material from the Colorado River Delta. This hypothesis is supported by recent studies which show that the decrease in fresh water input and sediments from the Colorado River has modified the circulation in the Upper Gulf of California and has generated a destructive process in the structure of the delta, due to the resuspension and erosion of sediments there. The resuspended sediments are transported outside the system, dispersing the fine particulate material mainly along the coast of Baja California (Carriquiry and Sánchez, 1999). Furthermore, because of its dynamics, the Colorado River Delta does not export just sedimentary material towards the coast of Baja California, but also heavy metals associated with it. Castro-Castro (1999) found that the delta region exports metals associated with particulate material, with a concentration sequence of $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu}$ in the residual fraction (corresponding to $>90\%$ of the total metal), which is similar to that published by Martin and Meybeck (1979).

In this study, Cd showed a particular spatial behavior. The concentrations of this element were higher in the areas where the mussels were exposed to intense upwelling and mixing in the water column.

Cd is known to show a biogeochemical behavior very similar to that of nutrients, particularly phosphates (Boyle *et al.*, 1976; de Baar *et al.*, 1994) and like phosphates, Cd seems to be controlled by the organic matter cycle in the water column (Martin *et al.*, 1976). The upwelled waters become enriched in Cd and constitute the principal source of this element for the organisms exposed to them.

The highest Cd concentration ($27.3 \mu\text{g g}^{-1}$) inside the Gulf of California was reported for *Modiolus capax* at Bahía de los Ángeles. This is very similar to the maximum level reported in previous studies for this species at this site ($39.2 \mu\text{g g}^{-1}$ in Da Costa Gómez-Bueno and

de estos metales en moluscos del Alto Golfo de California (Olguín-Espinoza, 1989; Da Costa Gómez-Bueno y Valle-Díaz, 1989). El comportamiento de estos elementos en los mejillones puede ser explicado por un mecanismo de incorporación y acumulación de material particulado sedimentario en el tracto digestivo de los organismos. Se ha demostrado que las variaciones estacionales de aluminio en *Mytilus californianus* se deben a la cantidad de material particulado en el tracto digestivo (Oullete, 1981). Además, se ha reconocido que los niveles de Al en los mejillones disminuyen considerablemente después del proceso de depuración (Stephenson *et al.*, 1979). Julshamm (1981) encontró niveles de Mn en *Modiolus modiolus* más elevados en comparación con otros moluscos de la misma localidad.

El carácter litogénico del Al y Mn (Lantzy y Mackenzie, 1979) hace suponer que los mejillones de Punta Estrella se encuentran expuestos al material sedimentario proveniente del delta del Río Colorado. Esta hipótesis es sustentada por estudios recientes, en los que se ha mostrado que la pérdida de la descarga de agua dulce y sedimentos del Río Colorado ha modificado la circulación en el área del Alto Golfo de California. Esto ha generado un proceso destructivo de la estructura del delta, debido a la resuspensión y erosión de sedimentos en el delta. Los sedimentos resuspendidos son transportados hacia afuera del sistema, dispersando el material particulado de tamaño fino, preferencialmente a lo largo de la costa de Baja California (Carriquiry y Sánchez, 1999). Además, por sus características dinámicas, el delta del Río Colorado no sólo es un exportador neto de material sedimentario hacia la costa de Baja California, sino también de los metales pesados asociados con éste. Castro-Castro (1999) informó que la región del delta funciona como una fuente exportadora de metales asociados con el material particulado y encontró una secuencia de concentración de $Al > Fe > Mn > Zn > Cu$ en la fracción residual (que corresponde a $> 90\%$ del metal total), similar a lo publicado por Martín y Meybeck (1979).

Valle-Díaz, 1989), but more than twice that found for *Mytilus californianus* from the northwestern region of Baja California (Lares-Reyes, 1988; Muñoz-Barbosa, 1997; Muñoz-Barbosa *et al.*, 1999). However, in the Pacific region of Baja California, the highest level of Cd ($70 \mu\text{g g}^{-1}$) was reported for *Modiolus modiolus* at Bahía Tortugas. This is the highest level of Cd published in the literature and probably reflects the level of exposure, as well as the differences in the physiological state and/or metabolic rates of the two mussel species studied. This hypothesis is based on the fact that *Mytilus californianus*, collected at the same site and at the same time, presents much lower Cd concentrations ($< 10 \mu\text{g g}^{-1}$), independent of size (fig. 2). On the other hand, the Cd concentrations reported for subsurface waters of the Pacific and inside the Gulf of California are very similar (Bruland *et al.*, 1978). These differences in metal accumulation among mollusk species have already been observed. Julshamm (1981) found that *Modiolus modiolus* accumulated three times more Cd than *Mytilus edulis*, indicating that this species accumulates more metals than other organisms collected in the same area and at the same level of exposure.

Santa Rosalía is a unique case in the study area. It is one of the few places along the margin of the Gulf of California where important anthropogenic activity occurs off the coast of Baja California. Cu was mined here since the beginning of the century until recent years (Consejo de Recursos Minerales, 1983). A notable characteristic of the mussels collected at Santa Rosalía is the high levels of Cu in *M. capax* (up to $89 \mu\text{g g}^{-1}$), compared to the rest of the sites studied (fig. 2). Similar results were reported by Da Costa Gómez-Bueno and Valle-Díaz (1989), who compared more sites in the Gulf of California. Many authors have shown that mollusks, particularly mussels, are not good indicators of Cu in the marine environment (Phillips, 1976; Martincic *et al.*, 1987). They state that these organisms have a metabolic mechanism that regulates Cu, even though the degree of

El Cd en este estudio presentó un comportamiento espacial característico. Este elemento se encontró en concentraciones mayores en aquellos lugares en que los mejillones se encuentran expuestos a regímenes intensos de surgencia y mezcla de la columna de agua.

Se conoce que el Cd muestra un comportamiento biogeoquímico muy similar al de los nutrientes, particularmente con los fosfatos (Boyle *et al.*, 1976; de Baar *et al.*, 1994), y al igual que los fosfatos, el Cd parece ser controlado por el ciclo de la materia orgánica en la columna de agua (Martin *et al.*, 1976). Esta característica hace que las aguas de surgencia se encuentren enriquecidas en Cd y constituyan la principal fuente de este elemento a los organismos expuestos a ellas.

Las mayores concentraciones de Cd ($27.3 \mu\text{g g}^{-1}$) en el interior del Golfo de California se midieron en *Modiolus capax* recolectado en Bahía de los Ángeles. Este resultado es muy similar a los niveles máximos reportados para *M. capax* de esta localidad en trabajos anteriores (de $39.2 \mu\text{g g}^{-1}$ en Da Costa Gómez-Bueno y Valle-Díaz, 1989), pero más de dos veces mayor que lo encontrado en mejillones *Mytilus californianus* recolectados en la región noroccidental de Baja California (Lares-Reyes, 1988; Muñoz-Barbosa, 1997; Muñoz-Barbosa *et al.*, 1999). Sin embargo, los niveles más altos de Cd medidos en este estudio ($70 \mu\text{g g}^{-1}$) se encontraron en los mejillones *Modiolus modiolus* recolectados en Bahía Tortugas en la región del Pacífico de Baja California. Estos niveles de Cd son de los más altos publicados en la literatura y probablemente no sólo reflejen el nivel de exposición, sino también las diferencias en el estado fisiológico y/o tasas metabólicas de las dos especies de mejillones estudiadas. Esta hipótesis se basa en el hecho de que el mejillón *Mytilus californianus* recolectado en la misma localidad y al mismo tiempo presenta concentraciones de Cd mucho más bajas ($<10 \mu\text{g g}^{-1}$), independientemente de la talla (fig. 2). Por otro lado, la concentración de Cd en aguas subsuperficiales reportadas para la zona del Pacífico y en el

regulation seems to depend on many factors, including age, as well as the degree of exposure of the mollusks to the pollutant. However, the results of this study seem to contradict this hypothesis. Even though the levels of Cu in the mussels studied are relatively low and do not show a clear spatial trend, the concentrations of Cu in *M. capax* at Santa Rosalía are close to three times greater than those measured at Bahía Tortugas ($34 \mu\text{g g}^{-1}$ in *M. modiolus*), which is the second highest value measured in this study. One explanation may be that at low concentrations, the mussels are capable of regulating Cu, but at relatively high levels of exposure, the metabolic capacity of the mussels to regulate this element is surpassed and a process of accumulation begins (Amiard-Triquet *et al.*, 1986).

In addition to the high Cu values, Santa Rosalía also presented high levels of most of the metals studied; for example, the second highest value measured of Mn (916 and $462 \mu\text{g g}^{-1}$ for medium and large sizes, respectively), Al ($426 \mu\text{g g}^{-1}$ for medium sizes), Zn ($321 \mu\text{g g}^{-1}$ for medium sizes) and Se ($2.7 \mu\text{g g}^{-1}$ for medium sizes). This site also presented the highest concentrations of Ag ($1.1 \mu\text{g g}^{-1}$ in large mussels) and As ($24.6 \mu\text{g g}^{-1}$ in large mussels). These results indicate that the mobilization of materials resulting from the copper mining activity, is also mobilizing other elements into the environment.

Ag, As and Se presented little variability in the mussels examined in the study area. In addition to the results reported for Santa Rosalía, the concentrations of these elements were relatively low and probably reflect the natural levels for these regions and uncontaminated areas in general.

Due to the marked effect that the sampling site had on the metal levels measured in the mussels *Modiolus* sp., this study only shows a general trend for the effect of size on the accumulation of the elements quantified in this study (fig. 3).

Even when the levels of the bioavailable heavy metals in the environment constitute the

interior del Golfo de California son muy similares (Bruland *et al.*, 1978). Estas diferencias en acumulación de metales entre especies de moluscos ya han sido observadas anteriormente. Por ejemplo, Julshamn (1981) encontró que el mejillón *Modiolus modiolus* acumuló tres veces más Cd que *Mytilus edulis*, lo que indica que esta especie acumula más metales que otros organismos recolectados en la misma localidad y con el mismo nivel de exposición.

La localidad de Santa Rosalía presenta una característica única en el área de estudio; ésta es una de las pocas localidades en los márgenes del Golfo de California donde se ha desarrollado una actividad antropógena importante frente a la costa de Baja California. Santa Rosalía es conocida por su explotación minera de Cu desde principios de siglo hasta años recientes (Consejo de Recursos Minerales, 1983). Una de las características sobresalientes de los mejillones recolectados en Santa Rosalía son los altos niveles de Cu en *Modiolus capax* (hasta $89 \mu\text{g g}^{-1}$), comparados con el resto de las localidades estudiadas (fig. 2). Resultados similares fueron reportados por Da Costa Gómez-Bueno y Valle-Díaz (1989), comparando un mayor número de localidades en el Golfo de California. Diversos autores han señalado que los moluscos, en general, y los mejillones, en particular, no son buenos indicadores de Cu en el medioambiente acuático (Phillips, 1976; Martincic *et al.*, 1987). Las razones que argumentan son la existencia de un mecanismo de regulación metabólica de Cu en estos organismos, aunque el grado de regulación parece depender de varios factores, entre ellos la edad, así como el grado de contaminación a los que los moluscos se encuentran expuestos. Sin embargo, los resultados de este estudio parecen contradecir esta hipótesis. Si bien los niveles de Cu en los mejillones estudiados son relativamente bajos y no muestran una tendencia espacial clara, las concentraciones de Cu en *M. capax* de Santa Rosalía son cerca de tres veces mayores que los medidos en Bahía Tortugas (de $34 \mu\text{g g}^{-1}$ en *M. modiolus*), que corresponde al siguiente valor más alto medido en

principal variation of metals in the mussels, there are other sources of variability. These include size, growth rate, age, sex, seasonal variations, reproductive condition, position in the water column, salinity, temperature and interaction with other contaminants in the environment (Bayne *et al.*, 1976; Boyden, 1977; Phillips, 1980; Latouche and Mix, 1982; Lobel *et al.*, 1991; Páez-Osuna *et al.*, 1995). Of these, the reproductive condition is the factor that has received most attention, due to the effect that the gonadal tissue has on metal dilution (Oullete, 1981). In fact, the monitoring programs that use mussels as bioindicator organisms generally analyze only the somatic tissue and eliminate the gonads (Stephenson *et al.*, 1979; Lauenstein *et al.*, 1990).

A good many of the studies related to the effect of organism size on the accumulation of metals have dealt with the kinetic accumulation of Hg. These studies show a positive relationship between the accumulation of Hg and the size (age) of the organisms (Phillips, 1980). In contrast, other metals generally show a decrease in concentration with respect to size (age) or an independence of size with respect to the accumulation of metals (Boyden, 1974, 1977; Latouche and Mix, 1982; Lobel, 1987). This seems to indicate that other factors, such as bioavailability at each site, seasonal variation and reproductive condition play a more important role in bioaccumulation. In this study, only the elements that showed a relatively low variability among sites seemed to be affected by the size of the organisms. Among these, Ag and As were the metals that presented a clearer positive relationship with size (fig. 3). For the remaining metals, the local effect is a much more important source of variation for the heavy metals in the organisms.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (project PCC NCNA-050364) and the Secretaría de Educación Pública (project 880532) for financial support; as well as two anonymous

este estudio. Una explicación para este comportamiento es la probable regulación de Cu a bajas concentraciones, pero a niveles relativamente elevados de exposición a este metal, la capacidad de regulación metabólica de los mejillones es superada e inicia un proceso de acumulación (Amiard-Triquet *et al.*, 1986).

Además de los altos valores de Cu medidos en Santa Rosalía, esta localidad también se destacó por presentar niveles altos para la mayoría de los metales estudiados. Por ejemplo, esta zona presentó el segundo valor más alto medido de Mn (916 y 462 $\mu\text{g g}^{-1}$ para la talla mediana y la grande, respectivamente), Al (426 $\mu\text{g g}^{-1}$ para la talla mediana), Zn (321 $\mu\text{g g}^{-1}$ para la talla mediana) y Se (2.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ para la talla mediana). Asimismo, en esta localidad se midieron las concentraciones más altas de Ag (1.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ en mejillones de talla grande) y As (24.6 $\mu\text{g g}^{-1}$ en talla grande). Estos resultados indican que la movilización de materiales, producto de la actividad minera de Cu, también es capaz de movilizar al ambiente otros elementos de manera importante.

Los metales Ag, As y Se presentaron poca variabilidad en los mejillones examinados en el área de estudio. Además de los resultados indicados para Santa Rosalía, las concentraciones de estos elementos fueron relativamente bajas y probablemente reflejen los niveles naturales para estas regiones y en general para áreas libres de contaminación.

Debido al marcado efecto de la localidad de muestreo sobre los niveles de metales medidos en los mejillones *Modiolus sp.*, nuestro análisis sólo permite obtener una tendencia general del efecto de la talla sobre la acumulación de los elementos cuantificados en este estudio (fig. 3).

Aun cuando los niveles de metales pesados biodisponibles en el ambiente constituyen la principal causa de variación de metales en los mejillones, otras fuentes de variabilidad incluyen el tamaño, tasa de crecimiento, edad, sexo, variaciones estacionales, condición reproductiva, posición en la columna de agua, salinidad,

reviewers for their valuable comments to the manuscript.

English translation by Jennifer Davis.

temperatura e interacción con otros contaminantes en el ambiente (Bayne *et al.*, 1976; Boyden, 1977; Phillips, 1980; Latouche y Mix, 1982; Lobel *et al.*, 1991; Páez-Osuna *et al.*, 1995). Entre éstos, probablemente la condición reproductiva es el factor que mayor atención ha recibido, debido al efecto de dilución de metales que muestra el tejido gonadal (Oullete, 1981). De hecho, en los programas de monitoreo que emplean mejillones como organismos bioindicadores, generalmente se analiza sólo el tejido somático, eliminando previamente las gónadas (Stephenson *et al.*, 1979; Lauenstein *et al.*, 1990).

Una parte importante de los estudios relacionados con el efecto de la talla de los organismos en la acumulación de metales han sido desarrollados sobre la cinética de acumulación de Hg. Éstos han mostrado una relación positiva de la acumulación de Hg con respecto al tamaño (edad) de los organismos (Phillips, 1980). En contraste, otros metales generalmente han mostrado un decremento en la concentración con respecto al tamaño (edad) o muestran una independencia del tamaño con respecto a la acumulación de metales (Boyden, 1974, 1977; Latouche y Mix, 1982; Lobel, 1987). Lo anterior parece indicar que otros factores, tales como la biodisponibilidad en cada lugar, la variación estacional y la condición reproductiva juegan un papel más importante sobre la bioacumulación. En nuestro estudio, sólo aquellos elementos que muestran una variabilidad relativamente baja entre localidades parecen ser afectados por el tamaño de los organismos. Entre éstos, la Ag y el As fueron los metales que presentan una relación positiva más clara con la talla (fig. 3). Para el resto de los metales estudiados, es evidente que el efecto local es mucho más importante como fuente de variación de los metales pesados en los organismos.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el interés y el apoyo financiero para la realización de este estudio al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (convenio PCC NCNA-050364) y a la Secretaría de Educación Pública (convenio 880532). También se agradece a los revisores anónimos sus valiosas sugerencias que ayudaron a mejorar este trabajo.

REFERENCIAS

- Amiard-Triquet, C., Berthet, B., Metayer, C. and Amiard, J.C. (1986). Contribution to ecotoxicological study of cadmium, copper and zinc in the mussel *Mytilus edulis*. II. Experimental study. *Mar. Biol.*, 92: 7–13.
- Bayne, B.L., Bayne, C.J., Carefoot, T.C. and Thompson, R.J. (1976). The physiological ecology of *Mytilus californianus* Conrad. I. Metabolism and energy balance. *Oecologia*, 22: 211–228.
- Beliaeff, B., O'Connor, T.P., Daskalakis, D.K. and Smith, P.J. (1997). US Mussel Watch data from 1986 to 1994: Temporal trend detection at large spatial scales. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 1411–1415.
- Boyden, C.R. (1974). Trace elements contents and body size in molluscs. *Nature*, 251: 311–314.
- Boyden, C.R. (1977). Effect of size upon metal content of shellfish. *J. Mar. Biol. Assoc. UK*, 57: 675–714.
- Boyle, E.A., Sclater, F. and Edmond, J.M. (1976). On the marine geochemistry of cadmium. *Nature*, 263: 42–44.
- Bruland, K.W., Knauer, G.A. and Martin, J.H. (1978). Cadmium in Northeast Pacific waters. *Limnol. Oceanogr.*, 22(4): 618–625.
- Carriquiry, J.D. and Sánchez, A. (1999). Sedimentation in the Colorado River Delta and Upper Gulf of California after nearly a century of discharge loss. *Mar. Geol.*, 158: 125–145.
- Castro-Castro, P.G. (1999). Flujo de metales en sedimentos en suspensión en el delta del Río Colorado. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, BC, México, 90 pp.
- Consejo de Recursos Minerales (1983). Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, México.
- Cossa, D., Bourget, E. and Piuze, J. (1979). Sexual maturation as a source of variation in the relationship between cadmium concentration and body weight of *Mytilus edulis* (L.). *Mar. Pollut. Bull.*, 10: 174–176.
- Da Costa Gómez-Bueno, C.E. y Valle-Díaz, N. (1989). Disponibilidad biológica de metales pesados en el mejillón *Modiolus capax* del Mar de Cortés. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, BC, México, 77 pp.
- de Baar, H.J.W., Saager, P.M., Nolthing, R.F. and van der Meer, J. (1994). Cadmium versus phosphate in the world ocean. *Mar. Chem.*, 46: 261–281.
- Frazier, J.M., George, S.G., Overmell, J., Coombs, T.L. and Kagi, J. (1985). Characterization of two molecular weight classes of cadmium binding proteins from the mussel *Mytilus edulis* (L.). *Comp. Biochem. Physiol.*, 80C: 257–262.
- Garrels, R.M., Mackenzie, F.T. and Hunt, C. (1975). Chemical Cycles and the Global Environment. Assessing Human Influences. William Kaufmann, Los Altos, California, 206 pp.
- Goldberg, E.D. (1975). The Mussel Watch: A first step in the global marine monitoring. *Mar. Pollut. Bull.*, 6: 111.
- Goldberg, E.D., Koide, M., Hodge, V., Flegal, A.R. and Martin, J. (1978). US Mussel Watch: 1977–1978 results on trace metals and radionuclides. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 16: 69–93.
- Gutiérrez-Galindo, E.A., Flores-Muñoz G., Villaescusa-Celaya, J.A. and Arreola-Chimal, A. (1994). Spatial and temporal variations of arsenic and selenium in a biomonitor (*Modiolus capax*) from the Gulf of California. *Mar. Pollut. Bull.*, 28: 330–333.
- Julshamn, K. (1981). Studies on major and minor elements in molluscs in western Norway. *Fisk. Dir. Skr. Ser. Emering.*, 1(5): 215–234.
- Lantzzy, R. and Mackenzie, F.T. (1979). Atmospheric trace metals: Global cycles and assessment of Man's impact. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 511–525.
- Lares-Reyes, M.L.C. (1988). Variación temporal de cadmio y mercurio biodisponibles en una zona de surgencia costera. Tesis de maestría, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, BC, México, 99 pp.
- Lares, M.L. and Orians, K.S. (1997). Natural Cd and Pb variations in *Mytilus californianus* during the upwelling season. *Sci. Total Environ.*, 197: 177–195.
- Latouche, Y.D. and Mix, M.C. (1982). The effect of depuration, size and sex on trace metal levels in bay mussels. *Mar. Pollut. Bull.*, 13(1): 27–29.

- Lauenstein, G.G., Robertson, A. and O'Connor, T.P. (1990). Comparison of trace metal data in mussels and oysters from a Mussel Watch Program of the 1970's with those from 1980's program. *Mar. Pollut. Bull.*, 21: 440-447.
- Lobel, P.B. (1987). Short-term and long-term uptake of zinc by the mussel *Mytilus edulis*: A study in individual variability. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 16: 723-732.
- Lobel, P.B. and Wright, D.A. (1982). Gonadal and nongonadal zinc concentrations in mussels. *Mar. Pollut. Bull.*, 13: 329-323.
- Lobel, P.B., Bajdik, C.D., Belkhome, S.P., Jackson, S.E. and Longerich, H.P. (1991). Improved protocol for collecting Mussel Watch specimens taking into account sex, size, condition, shell shape and chronological age. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 21: 409-414.
- Marigómez, I. and Ireland, M.P. (1990). A laboratory study of cadmium exposure in *Littorina littorea* in relation to environment cadmium and exposure time. *Sci. Total Environ.*, 90: 75-87.
- Martin, J.H. and Meybeck, M. (1979). Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Mar. Chem.*, 7: 173-206.
- Martin, J.H., Bruland, K.W. and Broenkow, W.W. (1976). Cadmium transport in the California Current. In: H.L. Windom and R.A. Duce (eds.), *Marine Pollution Transfer*. Health, Lexington, MA, pp. 159-197.
- Martincic, D., Nurnberg, H.W. and Branica, M. (1987). Bioaccumulation of metals by bivalves from the Limski Kanal (North Adriatic Sea). III. Copper distribution between *Mytilus galoprovincialis* (Lmk), and ambient water. *Sci. Total Environ.*, 60: 121-142.
- Muñoz-Barbosa, A. (1997). Variabilidad espacial y temporal de metales pesados en la costa nor-occidental de Baja California mediante el uso de *Mytilus californianus* como bioindicador. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, BC, México, 106 pp.
- Muñoz-Barbosa, A., Gutiérrez-Galindo, E.A. and Flores-Muñoz, G. (1999). *Mytilus californianus* as an indicator of heavy metals on the northwest coast of Baja California, Mexico. *Mar. Environ. Res.*, 48: 1-22.
- Olguín-Espinoza, G. (1989). Metales traza en moluscos del Valle de Mexicali y el Alto Golfo de California. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, BC, México, 61 pp.
- Orren, M.J., Eagle, G., Henning, H.F.K.-O. and Green, A. (1980). Variations in trace metals contents of the mussel *Choromytilus meridionalis* (Kr) with season and sex. *Mar. Pollut. Bull.*, 11: 253-257.
- Oullete, T.R. (1981) Seasonal variation of trace-metal in the mussel *Mytilus californianus*. *Environ. Cons.*, 8: 53-58.
- Páez-Osuna, F., Frías-Espicueta, M.G. and Osuna-López, J.I. (1995). Trace metal concentration in relation to season and gonadal maturation in the oyster *Crassostrea iridescens*. *Mar. Environ. Res.*, 40: 19-31.
- 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. *Mar. Biol.*, 38: 59-69.
- Phillips, D.J.H. (1977). The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in the marine environments: A review. *Environ. Pollut.*, 13: 281-317.
- Phillips, D.J.H. (1980). *Quantitative Aquatic Biological Indicators*. Applied Sci. Publ., London, 488 pp.
- Phillips, D.J.H. and Segar, D.A. (1986). Use of bio-indicators in monitoring conservative contaminants: Programme design imperatives. *Mar. Pollut. Bull.*, 17(1): 10-17.
- Segar, D.A., Collins, J.D. and Riley, J.P. (1971). The distribution of major and some minor elements in marine animals. *J. Mar. Biol. Assoc. UK*, 25: 679-688.
- 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, 102 pp.