

METALES PESADOS EN SEDIMENTOS DE LA COSTA FRONTERIZA BAJA CALIFORNIA (MEXICO)-CALIFORNIA (EUA)

HEAVY METALS IN COASTAL SEDIMENTS OF THE BAJA CALIFORNIA (MEXICO)-CALIFORNIA (USA) BORDER ZONE

Efraín A. Gutiérrez-Galindo
Gilberto Flores-Muñoz
Vicente Ortega-Lara
Julio A. Villaescusa-Celaya

Instituto de Investigaciones Oceanológicas
Universidad Autónoma de Baja California
Apartado postal 453
Ensenada, Baja California, México

Recibido en noviembre de 1993; aceptado en enero de 1994

RESUMEN

Se caracterizaron la contaminación y distribución de metales en sedimentos superficiales (0 a 5 cm) marinos de la región fronteriza de Baja California, durante 1989. Se analizaron los contenidos de carbono orgánico total, arcilla, limo y arena en los sedimentos, y su correlación con los metales examinados. Los resultados indican mayores concentraciones ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) de Al (7493), Mn (78.8), Cr (24.2), Zn (16.5), Cu (6.2), Cd(0.29) y Ag (0.30) en sedimentos de la isobata de 60 m, con un gradiente en sus concentraciones hacia la línea de costa. Los análisis de correlación simple, componentes principales y similitud indican que este comportamiento se explica por la asociación de los elementos con el tamaño de grano y con los contenidos de silicoaluminatos y material orgánico. Se destaca, además, la posible influencia de fenómenos de productividad y contaminación como otros procesos que pueden controlar la distribución y origen de los metales en el área de estudio, particularmente Cd y Ag. Los resultados obtenidos muestran disminuciones de Zn (15%), Cu (16%), Ag (20%) y Cd (22%), con respecto a los valores señalados en 1979 en sedimentos costeros de San Diego, California.

Palabras clave: metales, sedimento, Baja California-California.

ABSTRACT

Metal pollution and distribution in marine surface (0-5 cm) sediments of the Baja California border region were characterized during 1989. The total organic carbon, clay, silt and sand contents in the sediments and their correlation with the metals examined were also analysed. The results show higher concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight) of Al (7493), Mn (78.8), Cr (24.2), Zn (16.5), Cu (6.2), Cd (0.29) and Ag (0.30) in sediments of the 60-m isobath, with a gradient in their concentrations toward the shoreline. Analyses of simple correlation, principal components and similarity indicate that this behaviour is explained by the association of the elements with grain size and with silicoaluminate and organic matter contents. The possible influence of pollution and productivity phenomena as other processes that may control the distribution and origin of the metals in the study area, particularly Cd and Ag, is also noted. The results obtained show a decrease in Zn (15%), Cu (16%), Ag (20%) and Cd (22%) with respect to the values measured in coastal sediments of San Diego, California, in 1979.

Key words: metals, sediment, Baja California-California

INTRODUCCION

Las aguas costeras adyacentes a la frontera entre California y Baja California reciben sistemáticamente contaminantes de naturaleza química y biológica diversa, originados en las ciudades de Los Angeles y San Diego, y condados circunvecinos, en el estado de California (EUA), así como de las ciudades de Tijuana, Rosarito y Ensenada, en Baja California (México). Entre las vías que introducen contaminantes al medio marino en esta región fronteriza se destacan: el transporte eólico (Hodge *et al.*, 1973); el escurrimiento de aguas (Young *et al.*, 1973) y las descargas de aguas residuales industriales y domésticas (SCCWRP, 1987, 1989; Nishikawa *et al.*, 1988). Los metales pesados comprenden una categoría de contaminantes de gran interés para el estudio de las aguas costeras, debido a sus efectos tóxicos altamente reconocidos para los diferentes niveles de organización biológica, así como por las tasas de movilización antropógena hacia el mar, que en algunos casos iguala o supera la movilización natural (Bruland *et al.*, 1974).

En la zona costera fronteriza de California y Baja California, las aguas residuales constituyen un importante vehículo de transporte de metales hacia el mar. En el sur de California, la descarga de aguas residuales se realiza regularmente por emisores submarinos situados en la isobata de los 60 m y por debajo de la termoclina (Bascom, 1982). En Baja California, las descargas se realizan sobre la línea de costa. De 1971 a 1988, los emisores más importantes del sur de California descargaron al mar 14,291, 6,451, 6,047, 3,767, 2,791, 599 y 455 t, de Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Cd y Ag, respectivamente, asociados con una carga de 162,000 t al año de sólidos suspendidos. En dichas descargas, se incluyen las correspondientes a la planta de tratamiento de aguas de Point Loma, ubicada cerca de la zona fronteriza. En 1988, esta planta descargó al mar alrededor de 700×10^6 l de aguas residuales y 46 t de sólidos suspendidos por día, con una carga de 384.2, 203.4, 64.7, 23.4 y 17 t al año, de Zn, Cu, Cr, Ag y Cd, respectivamente (Schafer, 1982, 1984).

INTRODUCTION

Coastal waters off the California-Baja California border zone systematically receive pollutants of diverse chemical and biological nature, from the cities of Los Angeles and San Diego, and neighbouring counties in California (USA), and from the cities of Tijuana, Rosarito and Ensenada in Baja California (Mexico). The main sources of contaminants to the marine environment in this border region are: aeolian transport (Hodge *et al.*, 1973), stream runoff (Young *et al.*, 1973), and industrial and domestic wastewater discharges (SCCWRP, 1987, 1989; Nishikawa *et al.*, 1988). Trace elements constitute a category of pollutants of great interest for the study of coastal waters, because of their widely known toxic effects on different levels of biological organization, and because of the rates of anthropogenic input to the sea, which in some cases equals or exceeds natural inputs (Bruland *et al.*, 1974).

In the California-Baja California coastal border zone, wastewater is an important source of metal transport to the sea. In southern California, wastewater is regularly discharged from submarine outfalls located in the 60-m isobath and below the thermocline (Bascom, 1982), while in Baja California, it is discharged along the shoreline. Between 1971 and 1988, the most important effluents in southern California discharged 14,291, 6,451, 6,047, 3,767, 2,791, 599 and 455 metric tons of Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Cd and Ag, respectively, associated with a load of 162,000 metric tons per year of suspended solids. These discharges include those from the Point Loma water treatment plant, located near the border. In 1988, this plant discharged into the sea around 700×10^6 l of wastewater and 46 metric tons of suspended solids per day, with a load of 384.2, 203.4, 64.7, 23.4 and 17 metric tons per year of Zn, Cu, Cr, Ag and Cd, respectively (Schafer, 1982, 1984).

Previous studies on the coastal waters of southern California indicate that a fraction of the metals associated with suspended particles in wastewater accumulate in recent sedi-

Antecedentes de estudio sobre las aguas costeras del sur de California destacan que una parte de los metales asociados con las partículas en suspensión de las aguas residuales se acumulan en los sedimentos recientes (Katz y Kaplan, 1981; Schmidt y Reimers, 1991; Huh *et al.*, 1992). Martin *et al.* (1988) describen un gradiente de norte a sur de Ag, en el programa de *Mussel Watch* de California y Baja California. Este gradiente fue confirmado por los estudios sobre metales en aguas costeras de la región, realizados por Sañudo y Flegal, en 1991.

En esta investigación se caracterizaron la contaminación y distribución de metales pesados en sedimentos superficiales marinos de la región fronteriza de California y Baja California. Con este propósito, se determinaron las concentraciones de Al, Mn, Cr, Zn, Cu, Cd y Ag, así como los contenidos de carbono orgánico total, arcilla, limo y arena, en los sedimentos.

AREA DE ESTUDIO

El área de estudio se ubica dentro de la zona conocida como cuenca oceanográfica del Sur de California y se localiza entre los 117°00' y 117°20' de longitud oeste, a los 32°10' y 32°40' de latitud norte. Está limitada al norte por la línea fronteriza entre México y EUA, y al este por las playas de Tijuana y Rosarito; al sur, el límite se estableció a la altura de la desembocadura del Río Rosarito. Las estaciones de recolección se distribuyeron en la plataforma continental hasta 16 km de la línea de costa, a profundidades de hasta 60 m, en una superficie aproximada de 455 km², incluyendo las Islas Coronado (Fig. 1).

MATERIALES Y METODOS

Del 22 al 24 de septiembre de 1989, en el barco de señalamiento marítimo *Altair* de la Secretaría de Comunicaciones y Transportes (SCT), se recogieron muestras de sedimento en 19 estaciones (Fig. 1). El criterio para la ubicación de la red de estaciones de muestreo se basó en la cercanía a las descargas de

metales (Katz and Kaplan, 1981; Schmidt and Reimers, 1991; Huh *et al.*, 1992). In the California-Baja California Mussel Watch Program, Martin *et al.* (1988) report a north to south gradient of Ag. This gradient was confirmed in a recent study on metals in coastal waters of this region (Sañudo and Flegal, 1991).

In the present study, heavy metal pollution and distribution in marine surface sediments of the California-Baja California border zone are characterized. For this purpose, the Al, Mn, Cr, Zn, Cu, Cd and Ag concentrations and total organic carbon, clay, silt and sand contents in the sediments were determined.

STUDY AREA

The study area is located within the zone known as the oceanographic basin of southern California (117°00'-117°20' W and 32°10'-32°40' N). It is delimited to the north by the US-Mexican boundary and to the east by the beaches of Tijuana and Rosarito; to the south, the limit was established at the level of the mouth of the Rosarito River. The sampling stations were distributed along the continental platform, up to 16 km from the shoreline and at depths of up to 60 m, in a surface area of approximately 455 km², including the Coronado Islands (Fig. 1).

MATERIALS AND METHODS

Sediment samples were collected at 19 stations from 22 to 24 September, 1989, aboard the vessel *Altair* of the *Secretaría de Comunicaciones y Transportes* (Fig. 1). The location of the sampling stations was based on their proximity to the wastewater outfalls in the area and their zone of influence.

A Van-Veen grab coated with epoxy paint was used. The sediments were collected with plastic spoons from the central part of the grab (0-5 cm depth) and stored in polypropylene flasks, following the criterion proposed by Word and Mearns (1979). The samples for the granulometry and organic matter analyses were obtained in the periphery of the same grab; they were stored in polyethylene bags

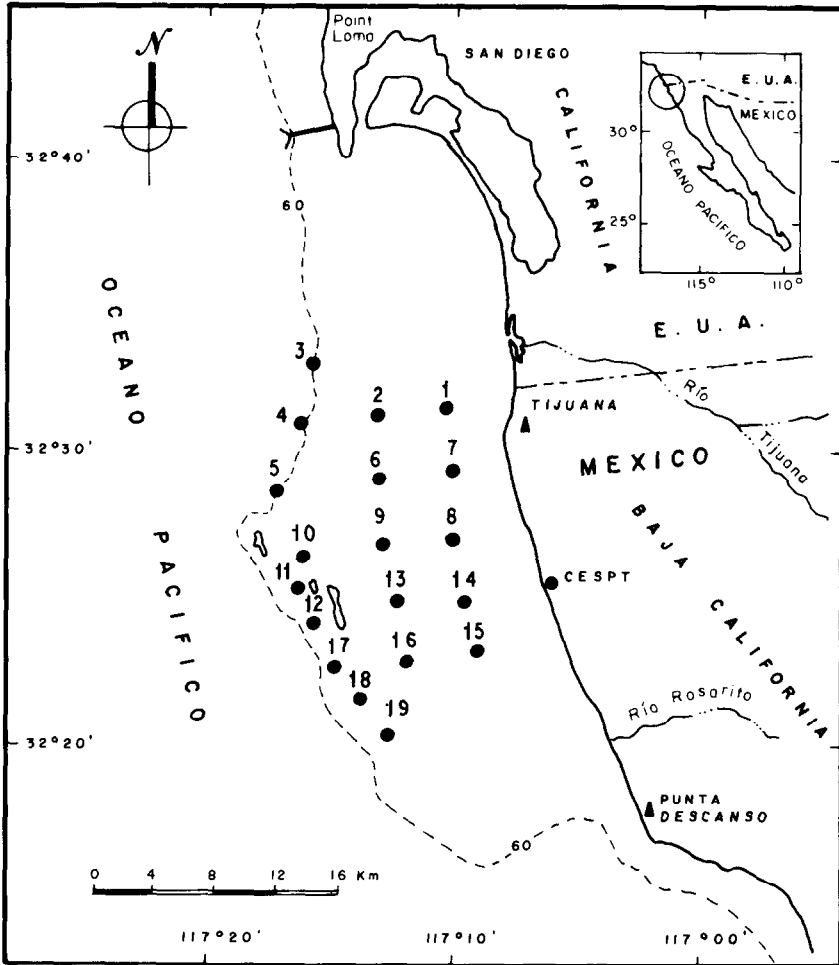


Figura 1. Área de estudio y estaciones de muestreo en la costa fronteriza California-Baja California.

Figure 1. Study area and sampling stations in the California-Baja California coastal border zone.

aguas residuales del área y a su zona de influencia.

Se empleó una draga tipo Van-Veen cubierta de pintura epóxica. Los sedimentos se recolectaron con cucharas de plástico, de la parte central de la draga (0 a 5 cm de profundidad), y se almacenaron en frascos de polipropileno, siguiendo el criterio propuesto por Word y Mearns (1979). En la periferia de la misma draga, se obtuvieron las muestras para el análisis granulométrico y de materia orgáni-

and preserved at -20°C until their subsequent analysis in the laboratory. For the metal analysis, 4 g of sediment were taken and treated according to the technique described by Word and Mearns (1979).

The quantification of the metals in the sediment was determined with a Thermo Jarrel Ash atomic absorption spectrophotometer (AA), model Smith Hieftje 12, equipped with graphite furnace (GFAAS), model CTF 188. An air-acetylene flame was used for Cu, Mn

ca, que se almacenaron en bolsas de polietileno y se conservaron a -20°C hasta su análisis en el laboratorio. Para el análisis de metales, se tomaron 4 g de sedimento, que fueron tratados de acuerdo con la técnica descrita por Word y Mearns (1979).

La cuantificación de los metales en el sedimento se determinó con un espectrofotómetro de absorción atómica (AA) marca Thermo Jarrel Ash, modelo Smith Hieftje 12, equipado con horno de grafito (GFAAS), modelo CTF 188. Para los metales Cu, Mn y Zn, se utilizó una llama aire-acetileno; para Al y Cr, una llama de acetileno-óxido nítrico, y para Ag y Cd, se empleó horno de grafito.

A fin de evaluar la calidad de los procedimientos analíticos utilizados, se analizaron muestras de sedimento estuarino SRM-1646 del *National Institute of Standards and Technology* (NIST), de EUA, así como blancos de referencia. Los análisis de los metales fueron realizados por duplicado. Los resultados mostraron porcentajes de recuperación de 43, 104, 72, 98, 64 y 81, para Al, Cd, Cr, Cu, Mn y Zn, respectivamente.

El porcentaje de carbono orgánico total (COT) fue determinado mediante el método de oxidación húmeda con dicromato de potasio 1 N, titulando el exceso con sulfato ferroso amónico 0.5 N (Gaudette *et al.*, 1974). Las características granulométricas de las muestras se evaluaron mediante tamizado de -1.0 a 4.0 ϕ , con un intervalo de 0.5 ϕ , de acuerdo con el método descrito por Ingram (1971), y usando el método de la pipeta de > 4.0 a 12 ϕ , con un intervalo de 1.0 ϕ , de acuerdo con la descripción de Galehouse (1971). Los contenidos de arena, limo y arcilla del sedimento se calcularon en porcentaje relativo al peso de la muestra analizada.

Con el propósito de conocer el origen y anomalías en la distribución de las concentraciones de los metales, se efectuaron operaciones y comparaciones de las razones metal/Al observada y calculada, a partir del modelo propuesto por Windom *et al.* (1989a), modificado:

$$[\text{metal}/\text{Al}] = [\text{metal}/\text{Al}] + [\text{metal}/\text{carbono}] \times [\text{COT}/\text{Al}]$$

calculado corteza fitoplancton sedimento

and Zn, a nitrous acetylene-oxide flame for Al and Cr, and graphite furnace for Ag and Cd.

To evaluate the quality of the analytical procedures used, samples of estuarine sediment SRM-1646 of the US National Institute of Standards and Technology (NIST), as well as reference blanks were analysed. The metal analyses were made in duplicate. The results showed recovery percentages of 43, 104, 72, 98, 64 and 81 for Al, Cd, Cr, Cu, Mn and Zn, respectively.

The percentage of total organic carbon (COT) was determined using the wet oxidation method with 1 N potassium dichromate, titrating the excess with 0.5 N ferrous ammonium sulfate (Gaudette *et al.*, 1974). The granulometric characteristics of the samples were determined by sieving, for the range -1.0 to 4.0 ϕ , with an interval of 0.5 ϕ , according to the method described by Ingram (1971), and by the pipette method for the range >4.0 to 12 ϕ , with an interval of 1.0 ϕ , according to Galehouse (1971). The sand, silt and clay contents of the sediment were calculated in percentage relative to the weight of the sample analysed.

In order to determine the origin and anomalies in the distribution of the metal concentrations, operations and comparisons were made of the ratios metal/Al observed and calculated, by modifying the model proposed by Windom *et al.* (1989a):

$$[\text{metal}/\text{Al}]_{\text{calculated}} = [\text{metal}/\text{Al}]_{\text{crust}} + [\text{metal}/\text{carbon}]_{\text{phytoplankton}} \times [\text{COT}/\text{Al}]_{\text{sediment}}$$

The values of the ratio metal/Al of the crust were calculated taking the values reported by Taylor (1964) and the ratios metal/organic carbon in phytoplankton taking the values of Martin and Knauer (1973), Martin *et al.* (1976) and Collier and Edmond (1983).

RESULTS

The results of this investigation are shown in table 1. The sediments collected at the stations adjacent to the Coronado Islands and near the 60-m isobath presented Al, Mn, Cu, Ag and Cd concentrations two to ten times

Tabla 1. Características granulométricas, porcentaje de materia orgánica (carbono orgánico total) y metales pesados ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en sedimentos recolectados en el área de estudio. El resultado del análisis de varianza (ANVA) muestra la probabilidad exacta (Wilkinson, 1990).

Table 1. Granulometric characteristics, percentage of organic matter (total organic carbon) and heavy metals ($\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight) in sediments collected in the study area. The result of the analysis of variance (ANVA) shows the exact probability (Wilkinson, 1990).

Estaciones		Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	COT (%)	Al	Mn	Zn	Cr	Cu	Cd	Ag
ANVA	p =	0.32	0.41	0.09	0.01	0.10	0.05	0.04	0.02	0.01	0.02	0.02
(60 m)	3	99.7	0.3	0.0	0.046	888.0	11.1	4.1	6.11	0.45	0.03	0.03
	4	9.9	85.6	4.3	0.252	3269.0	32.8	6.9	8.75	1.81	0.16	0.07
	5	92.2	5.1	2.5	0.237	3777.0	49.4	10.6	15.1	3.72	0.13	0.20
	10	99.6	0.4	0.0	0.273	1229.0	29.6	3.3	8.60	4.90	0.29	0.30
	11	32.2	57.9	6.7	0.612	7217.0	70.8	14.9	20.2	5.58	0.22	0.29
	12	3.6	90.0	6.2	0.684	7493.0	78.8	16.2	24.2	6.22	0.20	0.29
	17	54.9	39.1	5.9	0.626	7485.0	60.5	13.5	22.3	5.17	0.23	0.29
	18	82.9	12.4	4.6	0.330	5064.0	44.8	9.7	20.0	4.58	0.27	0.26
	19	60.8	32.3	6.8	0.557	7203.0	60.1	12.6	21.1	4.53	0.21	0.22
intermedias (30-40 m)	2	99.5	0.4	0.0	0.048	998.0	14.9	4.8	8.87	0.51	0.03	0.03
	6	99.6	0.3	0.0	0.094	1321.0	13.0	2.7	5.79	0.54	0.04	0.06
	9	99.9	0.1	0.0	0.110	961.0	7.60	1.8	5.25	0.62	0.09	0.04
	13	99.9	0.3	0.0	0.089	1097.0	9.80	2.0	6.42	0.51	0.12	0.08
	16	28.3	65.5	6.1	0.363	4671.0	55.1	10.5	14.7	3.23	0.22	0.15
costeras (10-15 m)	1	4.5	92.5	2.8	0.97	5907.0	52.8	11.9	10.0	2.68	0.049	0.08
	7	99.7	0.3	0.0	0.046	577.0	4.80	1.3	5.88	0.49	0.014	0.01
	8	99.9	0.1	0.0	0.061	599.0	5.00	1.0	4.95	0.50	0.027	-
	14	74.5	22.8	2.6	0.159	3270.0	37.4	6.9	11.3	2.26	0.085	0.11
	15	0.4	96.7	2.8	0.105	2587.0	21.6	3.2	6.62	1.05	0.097	0.10

Los valores de la razón metal/Al de la corteza se calcularon a partir de los valores descritos por Taylor (1964) y las razones metal/carbono orgánico en fitoplancton, partiendo de los valores de Martín y Knauer (1973), Martín *et al.* (1976), y Collier y Edmond (1983).

RESULTADOS

En la tabla 1 se presentan los resultados de esta investigación. Los sedimentos recolectados en las estaciones alejadas a las Islas Coronado y próximas a la isobata de los 60 m, mostraron concentraciones de Al, Mn, Cu, Ag y Cd de dos a diez veces superiores a los sedimentos de las estaciones intermedias (30 a 40 m) y costeras (10 a 15 m). En la estación 12, se observan las máximas concentraciones de Al, Mn, Cr, Zn y Cu (7493.0, 78.8, 24.2, 16.5 y 6.2 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, respectivamente) y en la estación 10, de Cd y Ag (0.29 y 0.30 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, respectivamente). Los valores mínimos de Al, Mn y Cd (577.0, 4.80 y 0.10 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, respectivamente) se midieron en la estación 7 y los de Zn, Cr y Ag (1.0, 4.95 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco y no detectado, respectivamente), en la estación 8. Para el Cu, la mínima concentración (0.45 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) fue medida en la estación 3. Respecto a los contenidos de arcilla y carbono orgánico total, las muestras mostraron en general un patrón de distribución similar al de los metales, con mayores contenidos en los sedimentos cercanos a las Islas Coronado e isobata de 60 m, y menores en las estaciones intermedias y costeras. Se destaca que los contenidos menores de carbono orgánico total se encontraron en general en las estaciones con ausencia de arcilla, a excepción de la estación 1, ubicada frente a la desembocadura del río Tijuana, así como de las estaciones 14 y 15, situadas próximas a la descarga de aguas residuales del municipio de Tijuana.

Los coeficientes de correlación descritos en la tabla 2 señalan que los metales Al, Mn y Zn mostraron una mayor correlación con el contenido de arcilla ($r = 0.93, 0.91$ y 0.89); mientras que Cr, Cu, Ag y Cd se asociaron

higher than the sediments from the intermediate (30-40 m) and coastal (10-15 m) stations. The maximum concentrations of Al, Mn, Cr, Zn and Cu (7493.0, 78.8, 24.2, 16.5 and 6.2 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight, respectively) were found at station 12, and those of Cd and Ag (0.29 and 0.30 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight, respectively) at station 10. The minimum values of Al, Mn and Cd (577.0, 4.80 and 0.10 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight, respectively) were recorded at station 7, and those of Zn, Cr and Ag (1.0, 4.95 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight and undetected, respectively) at station 8. The minimum concentration of Cu (0.45 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight) was measured at station 3. With regard to clay and total organic carbon contents, in general the samples showed a distribution pattern similar to that of the metals, with higher contents in the sediments near the Coronado Islands and 60-m isobath, and lower at the intermediate and coastal stations. The lower contents of total organic carbon were, in general, found at the stations lacking clay, except for station 1, located off the mouth of the Tijuana River, and stations 14 and 15, near the Tijuana wastewater outfalls.

The correlation coefficients shown in table 2 indicate that Al, Mn and Zn presented a higher correlation with clay content ($r = 0.93, 0.91$ and 0.89), whereas Cr, Cu, Ag and Cd correlated mainly with total organic carbon content ($r = 0.93, 0.90, 0.86$ and 0.78). Other interesting associations among the metals were: Mn with Zn, Al, Cr and Cu ($r = 0.98, 0.96, 0.92$ and 0.91); Ag with Cu ($r = 0.96$); Cu with Cr ($r = 0.90$); Cd with Ag and Cu ($r = 0.90$ and 0.85). The similarity dendrogram (Fig. 2) clearly shows that the distribution of Al, Mn and Zn in the study area is strongly associated with the clay content in the sediments; Cr with total organic carbon, and Cu and Ag are related to the behaviour of Cd. An interrelation between the three groups is also observed.

The variables studied are described in table 3 in terms of three principal components after a varimax rotation. These components explain 96% of the variance of the behaviour of all the variables. The first component (PC₁) is formed by the positive association with Zn,

Tabla 2. Coeficientes de correlación entre las características granulométricas, carbono orgánico total (COT) y la concentración de metales pesados en el sedimento. Se muestran sólo los coeficientes significativos ($n=19$, $r_{0.05} = 0.456$).

Table 2. Correlation coefficients between the granulometric characteristics, total organic carbon (COT) and concentration of heavy metals in the sediment. Only the significant coefficients are shown ($n = 19$, $r_{0.05} = 0.456$).

	Arena	Limo	Arcilla	COT	Ag	Al	Cd	Cr	Cu	Mn	Zn
Arena	-										
Limo	-0.99	-									
Arcilla	-0.70	0.66	-								
COT	-0.46		0.87	-							
Ag			0.69	0.86	-						
Al	-0.66	0.62	0.93	0.88	0.74	-					
Cd			0.67	0.78	0.90	0.61	-				
Cr			0.88	0.93	0.85	0.92	0.71	-			
Cu			0.78	0.91	0.96	0.84	0.85	0.90	-		
Mn	-0.64	0.60	0.91	0.88	0.81	0.96	0.68	0.92	0.91	-	
Zn	-0.61	0.56	0.89	0.85	0.74	0.97	0.58	0.92	0.85	0.98	-

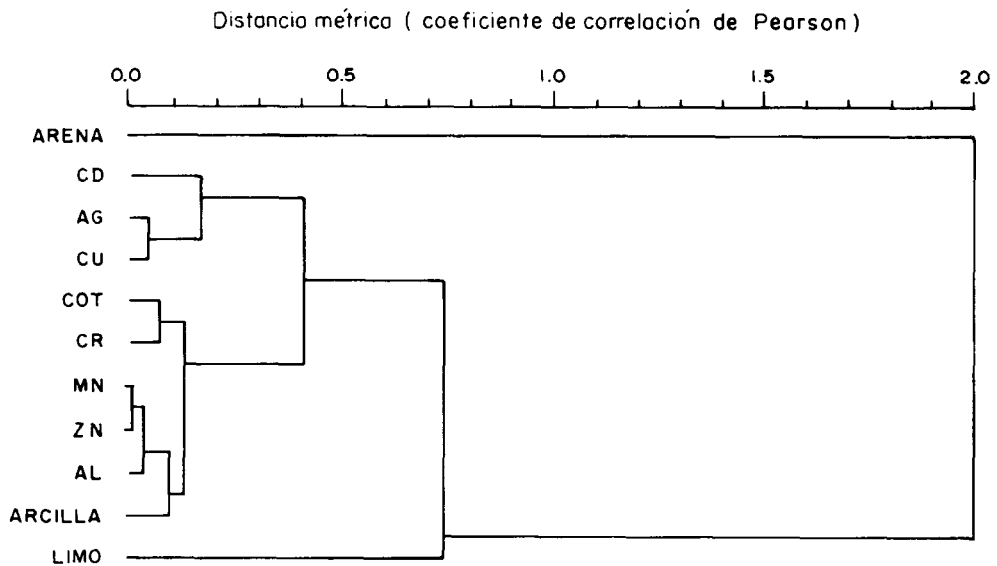


Figura 2. Dendrograma de similitud entre las características granulométricas, carbono orgánico total y las concentraciones de metales pesados en el sedimento.

Figure 2. Similarity dendrogram between the granulometric characteristics, total organic carbon and heavy metal concentrations in the sediment.

principalmente con el contenido de carbono orgánico total ($r = 0.93, 0.90, 0.86$ y 0.78). Otras asociaciones de interés entre los metales correspondieron a Mn con Zn, Al, Cr y Cu ($r = 0.98, 0.96, 0.92$ y 0.91), Ag con Cu ($r = 0.96$), Cu con Cr ($r = 0.90$), y Cd con Ag y Cu ($r = 0.90$ y 0.85). En el dendograma de similitud (Fig. 2), se muestra claramente que la distribución de los elementos Al, Mn y Zn, en el área de estudio, se encuentra fuertemente asociada con el contenido de arcilla en los sedimentos; el Cr, con el carbono orgánico total, y Cu y Ag se relacionan con el comportamiento del Cd. Se observa además una interrelación entre los tres agrupamientos.

En la tabla 3, se describen las variables estudiadas en función de tres componentes principales después de una rotación varimax. Estos componentes explican el 96% de la varianza del comportamiento del conjunto de las variables. El primer componente (CP₁) se conforma por las asociaciones positivas de éste con los metales Zn, Cr, Al y Mn, y con los contenidos de arcilla y carbono orgánico total (42.3% de varianza). El CP₂ se constituye por las correlaciones positivas con las variables limo, arcilla, Al, Mn y, en menor proporción, con el carbono orgánico total (24.2% de varianza). El CP₃ se conforma por una fuerte correlación con los metales Cd, Ag, Cu y, en menor grado de asociación, con el carbono orgánico total, Cr, Mn y, finalmente, con el contenido de arcilla, aluminio y zinc (29.9% de varianza).

En la tabla 4, se establece que la concentración de Al (silicoaluminatos) y los contenidos de arcilla y carbono orgánico total constituyen factores importantes que controlan la distribución de los metales. El comportamiento de Mn y Zn se explica por su asociación con Al ($r^2 = 0.91$ y 0.88) y contenido de arcilla ($r^2 = 0.77$ y 0.88). El comportamiento de Cr, Cu, Ag y Cd se relaciona principalmente con la materia orgánica (Cr, $r^2 = 0.80$; Cu, $r^2 = 0.76$; Ag, $r^2 = 0.75$ y Cd, $r^2 = 0.64$). Se observó además que, en las estaciones 3, 5, 10, 12, 17, 18 y 19, próximas a la isobata de 60 m e Islas Coronado, así como en la estación 1, frente a la desembocadura del Río Tijuana, y en las estaciones intermedias 12 y 16, se en-

Cr, Al and Mn, and with clay and total organic carbon contents (42.3% of variance); PC₂ is formed by the positive correlation with the variables silt, clay, Al, Mn and, to a lesser extent, with total organic carbon (24.2% of variance); PC₃ is formed by a strong correlation with Cd, Ag, Cu and, to a lesser extent, with total organic carbon, Cr, Mn and, finally, with the content of clay, aluminium and zinc (29.9% of variance).

Table 4 shows that the concentration of Al (silicoaluminates) and the clay and total organic carbon contents constitute important factors that control the distribution of the metals. The behaviour of Mn and Zn is explained by their association with Al ($r^2 = 0.91$ and 0.88) and clay content ($r^2 = 0.77$ and 0.88). The behaviour of Cr, Cu, Ag and Cd is mainly related to organic matter (Cr, $r^2 = 0.80$; Cu, $r^2 = 0.76$; Ag, $r^2 = 0.75$; Cd, $r^2 = 0.64$). Moreover, it was observed that at stations 3, 5, 10, 12, 17, 18 and 19 near the 60-m isobath and Coronado Islands, as well as at station 1 off the mouth of the Tijuana River and at intermediate stations 12 and 16, anomalous concentrations enriched with metals were found. In particular, the metal-total organic carbon regression showed a higher number of anomalous stations, Cu and Ag being noticeable.

Table 5 shows the ratios metal/Al observed in the sediments and the ratios calculated according to the model. Except for Ag, the other metals presented values of the same order of magnitude, with notable similarity in the values of Mn and Cu.

The distribution of the enrichment factors (EF = metal/Al sediment / metal/Al model) in the study area is shown in Fig. 3. It can be seen that the EFs of Mn (0.93), Cu (1.2) and Cd (1.6) present values closer to the modified model of Windom *et al.* (1989a), whereas Ag presented the most different value (26.7).

DISCUSSION

This study indicates that Al, Mn, Cr, Zn, Cu, Cd and Ag mainly concentrate in the surface sediments of the stations located in the 60-m isobath, with a gradient in their concentrations toward the shoreline (table 1). This

Tabla 3. Análisis de componentes principales después de una rotación varimax (n = 19) de las variables medidas.

Table 3. Principal components analysis after a varimax rotation (n = 19) of the variables measured.

	Componentes		
	1	2	3
Arena	-0.27	-0.96	-0.11
Limo	0.23	0.97	0.08
Arcilla	0.71	0.50	0.40
COT	0.71	0.21	0.60
Ag	0.52	0.06	0.83
Al	0.83	0.42	0.35
Cd	0.28	0.13	0.94
Cr	0.85	0.13	0.49
Cu	0.64	0.16	0.73
Mn	0.78	0.39	0.45
Zn	0.87	0.35	0.31
Varianza explicada	4.65	2.66	3.29
Porcentaje de varianza explicada	42.2	24.2	29.9

contraron concentraciones anómalas enriquecidas de metales. En particular, la regresión metal-carbono orgánico total mostró el mayor número de estaciones anómalas, destacando Cu y Ag.

En la tabla 5, se muestran las razones metal/Al observadas en los sedimentos y las calculadas de acuerdo con el modelo. A excepción de la Ag, los metales mostraron valores dentro del mismo orden de magnitud, con similitud en los valores de Mn y Cu.

En la Fig. 3, se muestra la distribución de los factores de enriquecimiento (FE = metal/Al sedimento / metal/Al modelo) en el área de estudio. Se observa que los FE de Mn (0.93), Cu (1.2) y Cd (1.6) presentan valores más cercanos al modelo, modificado, de Windom *et al.* (1989a), mientras la Ag mostró el valor más alejado (26.7).

DISCUSION

Esta investigación indica que los metales Al, Mn, Cr, Zn, Cu, Cd y Ag se concentran

behaviour in the distribution of the metals in the study area can be explained by the association of the elements with grain size (Al, Mn and Zn), with the content of silicoaluminates (Mn and Zn) and with the content of organic matter of marine, terrestrial and anthropogenic origin (Cr, Cu, Ag, Cd). Other studies indicate that grain size, as well as silicoaluminate and organic matter contents constitute the main factors that control the distribution of the elements in sediments from aquatic environments (Förstner and Solomons, 1980; Förstner and Wittmann, 1981; Windom *et al.*, 1989b; Subramanian and Mohanachandran, 1990; Horowitz, 1991).

Analyses of correlation, principal components, regression and similarity (tables 2, 3, 4; Fig. 2) suggest the existence of two other processes that may control the distribution and origin of the metals in the study area: the phenomena associated with biological productivity and with pollution due to the wastewater discharged in the Baja California-California border zone.

Tabla 4. Estaciones con concentraciones anómalas de metales pesados en el área de estudio. Concentraciones enriquecidas (A), concentraciones diluidas (B).**Table 4.** Stations with anomalous concentrations of heavy metals in the study area. Enriched concentrations (A), diluted concentrations (B).

	Metal-Al $y = mx + b (r^2)$		Metal-arcilla $y = mx + b (r^2)$		Metal-COT $y = mx + b (r^2)$	
	A	B	A	B	A	B
Mn	Mn = -1.635 + 0.903 Al (0.91)		Mn = 1.058 + 0.864 arcilla (0.77)		Mn = 1.037 + 4.218 COT (0.62)	
	10		1	4	1	8
	5		5	15	5	9
	16		10		17	10
			12		19	13
Zn	Zn = -1.623 + 0.723 Al (0.88)		Zn = 0.530 + 0.695 arcilla (0.76)		Zn = 0.519 + 3.338 COT (0.59)	
	2	15	1	4	1	8
	3		5	15	5	9
	5		12		17	10
					19	
Cr	Cr = -0.591 + 0.487 Al (0.79)		Cr = 0.853 + 0.483 arcilla (0.72)		Cr = 0.807 + 2.736 COT (0.80)	
	2	1	5	1	17	4
	5	4	12	4	18	9
	18	15	17	15	19	10
			18	16		
Cu	Cu = -1.470 + 0.576 Al (0.71)		Cu = 0.245 + 0.555 arcilla (0.61)		Cu = 0.177 + 3.309 COT (0.76)	
	5	1	5	4	1	4
	10	15	10	15	5	6
	18		12	16	10	9
					17	13
					18	
					19	
Ag	Ag = -0.204 + 0.076 Al (0.53)		Ag = 0.024 + 0.70 arcilla (0.41)		Ag = 0.008 + 0.497 COT (0.75)	
	5	1	5	4	5	
	10	4	18		10	
	18		10		17	
					18	
					19	
Cd	Cd = -0.140 + 0.057 Al (0.39)		Cd = 0.028 + 0.057 arcilla (0.37)		Cd = 0.016 + 0.395 COT (0.64)	
	10	1	10	1	10	7
	16		18	14	17	
	18				18	
					19	

n = 19, $r_{0.05} = 0.456$

Tabla 5. Razones metal/Al observadas en el área de estudio comparadas con el modelo de Windom *et al.* (1989a), modificado.

Table 5. Ratios metal/Al observed in the study area compared with the modified model of Windom *et al.* (1989a).

Metal	Metal/Al $\times 10^4$ sedimentos (a)	Metal/Al $\times 10^4$ modelo (b)	b/a $\times 100$
Mn	107	115	107
Zn	23	9.1	40
Cu	8.3	6.8	82
Cr	47.5	12.1	25
Cd	0.51	0.32	63
Ag	0.45	0.02	3.6

mayormente en los sedimentos superficiales de las estaciones ubicadas en la isobata de los 60 m, con un gradiente de sus concentraciones hacia la línea de costa (tabla 1). Este comportamiento en la distribución de los metales en el área de estudio puede ser explicado por la asociación de los elementos con el tamaño de grano (Al, Mn y Zn), el contenido de silicoaluminatos (Mn y Zn) y los contenidos de materia orgánica de origen marino, terrestre y antropógeno (Cr, Cu, Ag, Cd). Antecedentes de otros estudios señalan que el tamaño de grano, y los contenidos de silicoaluminatos y materia orgánica constituyen los principales factores de control de la distribución de los elementos en los sedimentos de ambientes acuáticos (Förstner y Solomons, 1980; Förstner y Wittmann 1981; Windom *et al.*, 1989b; Subramanian y Mohanachandran, 1990; Horowitz, 1991).

Los análisis de correlación, componentes principales, regresión y similitud (tablas 2, 3, 4; Fig. 2) sugieren la existencia de otros dos procesos que posiblemente controlan la distribución y origen de los metales en el área de estudio: los fenómenos asociados con la productividad biológica y con la contaminación por descargas de aguas residuales emitidas en la zona fronteriza de Baja California y California.

En relación con la productividad biológica, el Cd puede ser representativo para explicar esta fuente de suministro en la zona

In relation to biological productivity, Cd can be representative to explain this source of supply in the area studied. Recent studies establish the association of Cd with the biogeochemical cycles of marine organic matter (Knauer and Martin, 1981; Sunda, 1991; Sañudo and Flegal, 1991; Schmidt and Reimers, 1991). The interrelation of Cd with the productivity processes probably explains the low correlation coefficients observed of Cd with Zn ($r = 0.58$), Al ($r = 0.61$), Mn ($r = 0.68$), clay ($r = 0.67$) and greater preference of this metal for organic matter. Windom *et al.* (1989b) obtained similar results in relation to the behaviour of Cd in sediments of the Atlantic coast. This interrelation could also explain the high correlation coefficient of Cd with PC₃ ($r = 0.94$) found in the study. The nature of this component suggests the possible interaction of the processes of biological production and pollution. In their study on sediments of the Santa Barbara Basin, California, Schmidt and Reimers (1991) attribute the origin of Cd to natural processes. Sañudo and Flegal (1991) establish that 99% of Cd present in surface waters of the Baja California-California border zone is of natural origin.

The influence of heavy metal pollution in the study area can be explained by the anomalous concentrations enriched with Ag in the sediments examined in this work. Studies on Ag in sediments (Bruland *et al.*, 1974), in mussels *Mytilus californianus* (Martin *et al.*,

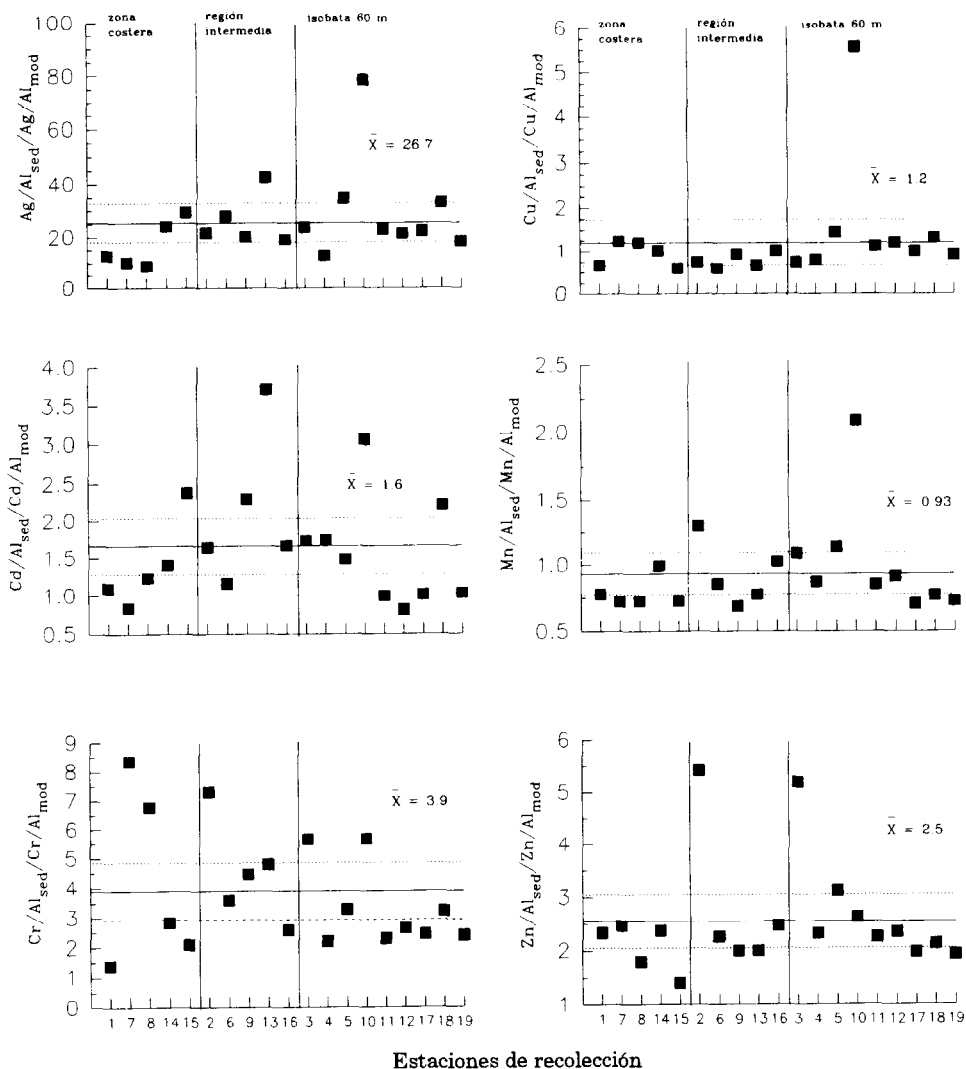


Figura 3. Distribución de los factores de enriquecimiento (FE = metal/Al sedimento/metal/Al modelo) en el área de estudio.

Figure 3. Distribution of the enrichment factors (EF = metal/Al sediment / metal/Al model) in the study area.

examinada. Estudios recientes establecen la asociación del Cd con los ciclos biogeoquímicos de la materia orgánica marina (Knauer y Martin, 1981; Sunda, 1991; Sañudo y Flegal, 1991; Schmidt y Reimers, 1991). La interrelación del Cd con los procesos de productividad explica probablemente los bajos coeficientes

1988) and in surface waters (Sañudo and Flegal, 1991) of the southern California coastal basin, indicate that Ag has an origin associated with the wastewater discharged in this region. In view of this origin and of Galloway's (1979) results, which show that less than 10% of the metals discharged by wastewater outfalls in

Tabla 6. Comparación de concentraciones de metales pesados ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en sedimentos superficiales (0 a 5 cm) recolectados en la zona costera fronteriza México-EUA.

Table 6. Comparison of heavy metal concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight) in surface (0-5 cm) sediments collected in the US-Mexico coastal border zone.

Metal	Zona de San Diego, California, EUA (Word y Mearns, 1979)			Zona fronteriza México-EUA (este estudio)		
	Intervalo		X	Intervalo		X
Al	-	-	-	577.0	7493.0	3453.0
Mn	-	-	-	4.80	78.8	34.7
Cr	6.50	44.0	11.0	4.95	24.2	11.9
Zn	9.80	172.0	47.0	1.00	16.2	7.26
Cu	2.80	62.0	15.8	0.450	6.22	2.60
Cd	0.220	1.20	0.580	0.014	0.291	0.132
Ag	0.240	1.30	0.680	0.007	0.295	0.136

de correlación observados del Cd con Zn ($r = 0.58$), Al ($r = 0.61$), Mn ($r = 0.68$), arcilla ($r = 0.67$) y una mayor preferencia de este metal por la materia orgánica. Resultados similares fueron encontrados por Windom *et al.* (1989b) en relación con el comportamiento del Cd en los sedimentos de la costa del Atlántico. Esta interrelación también podría explicar el alto coeficiente de correlación del Cd con el componente principal CP₃ ($r = 0.94$) encontrado en el estudio. La naturaleza de este componente sugiere la posible interacción de los procesos de producción biológica y contaminación. Schmidt y Reimers (1991), en su trabajo sobre sedimentos de la cuenca de Santa Barbara, California, atribuyen el origen del Cd a procesos naturales. Sañudo y Flegal (1991) establecen que el 99% del Cd presente en las aguas superficiales de la zona fronteriza de Baja California y California es de origen natural.

Respecto a la influencia de la contaminación por metales pesados en el área de estudio, ésta puede explicarse por las concentraciones anómalas enriquecidas de Ag en los sedimentos examinados en esta investigación. Estudios sobre Ag en sedimentos (Bruland *et al.*, 1974), en mejillones *Mytilus californianus* (Martin *et al.*, 1988) y en aguas superficiales (Sañudo y Flegal, 1991) de la cuenca costera del Sur de California, manifiestan que la Ag

the region of California remained in an area of 132 km² around the point of emission, and of the fact that this element remained 34 days in the surface waters of this zone (Sañudo and Flegal, 1991), a transport and deposition of Ag in the sediments of the border region can be assumed. Huh *et al.* (1992) mention that a large fraction of metals introduced into the southern California basin via wastewater are transported long distances in soluble and particulate form.

The results presented in tables 2 and 3 of the analyses of simple correlation between Ag and total organic carbon ($r = 0.86$) and of principal components between Ag and PC₃ ($r = 0.83$), as well as the results presented in table 5 regarding the comparison of the ratios Ag/Al (which show that the content of Ag in the crust and phytoplankton contributes 3.6% of this element) and the distribution of the enrichment factors (26.7 times) of Ag (Fig. 3), support the assumption that Ag in the border sediments derives mainly from wastewater pollution.

The possible influence of the productivity processes and pollution on the origin and distribution of the metals in the border zone also explains the anomalous concentrations found in the simple regression analyses between the metals and the factors that control their dis-

tiene un origen asociado con las aguas residuales descargadas en esta región. Debido a este origen, a los estudios antecedentes de Galloway (1979), según los cuales menos del 10% de los metales descargados por emisores de aguas residuales en la región de California permanecieron en un área de 132 km² alrededor del punto de emisión, y a la permanencia de 34 días de este elemento en las aguas superficiales de esta zona (Sañudo y Flegal, 1991), se puede suponer transporte y depositación de Ag en los sedimentos de la región fronteriza. Huh *et al.* (1992) mencionan que una amplia fracción de metales introducidos a la cuenca del Sur de California vía aguas residuales son transportados largas distancias en forma soluble y particulada.

Los resultados anotados en las tablas 2 y 3 de los análisis de correlación simple entre Ag y carbono orgánico total ($r = 0.86$) y de componentes principales entre la Ag y el CP₃ ($r = 0.83$), así como los resultados de la tabla 5, sobre la comparación de las razones Ag/Al (donde se destaca que el contenido de Ag en la corteza y fitoplancton contribuye con 3.6% de este elemento) y la distribución de los factores de enriquecimiento (26.7 veces) de la Ag (Fig. 3) apoyan la suposición de que la Ag en los sedimentos de la frontera se deriva principalmente de la contaminación de las aguas residuales.

La posible influencia de los procesos de productividad y contaminación en el origen y distribución de los metales en la frontera permite, además, explicar las concentraciones anómalas encontradas en los análisis de regresión simple entre los metales y los factores que controlan su distribución (silicoaluminatos, arcilla y carbón orgánico total), en los sedimentos de la isobata de los 60 m y los aldeaños a las Islas Coronado (tabla 4).

Finalmente, los resultados obtenidos en este estudio (tabla 6) muestran menores concentraciones de Zn (15%), Cu (16%), Ag (20%) y Cd (22%) comparados con los valores medidos por Word y Mearns (1979), en los sedimentos costeros de San Diego, California.

AGRADECIMIENTOS

Nuestro reconocimiento a la Dirección General de Investigación Científica y Supe-

tribution (silicoaluminates, clay and total organic carbon) in the sediments of the 60-m isobath and adjacent to the Coronado Islands (table 4).

Finally, the results obtained in this study (table 6) show lower concentrations of Zn (15%), Cu (16%), Ag (20%) and Cd (22%) than those measured by Word and Mearns (1979) in coastal sediments of San Diego, California.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was supported by the *Dirección General de Investigación Científica y Superación Académica* of the *Secretaría de Educación Pública*, through grant 90-01-0379.

English translation by Christine Harris.

ración Académica de la Secretaría de Educación Pública, por su apoyo financiero a través del convenio 90-01-0379

REFERENCIAS

- Bascom, W. (1982). The effects of waste disposal on the coastal waters of Southern California. *Environ. Sci. Technol.*, 16(4): 226-236.
- Bruland, K.W., Bertine, K., Koide, M. and Goldberg, D. (1974). History of metal pollution in southern California coastal zone. *Environ. Sci. Technol.*, 8(5): 425-432.
- Collier, R.W. and Edmond, J.M. (1983). Plankton compositions and trace element fluxes from the surface ocean. In: **Trace Metals in Seawater**. NATO Conf. Ser. 4, Vol. 9, Plenum, pp. 789-809.
- Förstner, U. and Solomons, W. (1980). Trace metal analysis on polluted sediments. Part I. Assessment of sources and intensities. *Environ. Technol. Lett.*, 1: 494-504.
- Förstner, U. and Wittmann, G.T.W. (1981). **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. Springer-Verlag, Berlin, 485 pp.
- Galehouse, J.S. (1971). Sedimentation analysis. In: R.E. Carver (ed.), **Procedures in Sedimentary Petrology**. Wiley-Interscience, pp. 69-94.

- Galloway, J.N. (1979). Alteration of trace metal geochemical cycles due to the marine discharge of wastewater. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 43: 207-218.
- Gaudette, H.E., Flight, W.R., Toner, L. and Folger, D.W. (1974). An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. **J. Sediment. Petrol.**, 44(1): 249-253.
- Hodge, V., Johnson, S.R. and Goldberg, E.D. (1973). Influence of atmospherically transported aerosols on surface ocean water composition. **Geochemical J.**, 12: 7-20.
- Horowitz, A.J. (1991). **A Primer on Sediment-Trace Element Chemistry**, 2nd ed. Lewis Publishers, Inc., pp 1-136.
- Huh, C.A., Finney, B.P. and Stull, J.K. (1992). Anthropogenic inputs of several heavy metals to nearshore basins off Los Angeles. **Prog. Oceanogr.**, 30: 335-351.
- Ingram, J.S. (1971). Sieve analysis. In: R.E. Carver (ed.), **Procedures in Sedimentary Petrology**. Wiley-Interscience, New York, pp. 49-68.
- Katz, A. and Kaplan, I.R. (1981). Heavy metals behavior in coastal sediments of southern California: a critical review and synthesis. **Mar. Chem.**, 10: 261-299.
- Knauer, G.A. and Martin, J.H. (1981). Phosphorus-cadmium cycling in Northeast Pacific waters. **J. Mar. Res.**, 39: 66-76.
- 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 Pollutant Transfer**. Lexington, Mass., D.C. Heath, pp 159-184.
- Martin, J.H. and Knauer, G.A. (1973). The elemental composition of plankton. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 37: 1639-1653.
- Martin, M., Stephenson, M.D., Smith, D.R., Gutiérrez-Galindo, E.A. and Flores-Muñoz, G. (1988). Use of silver in mussels as a tracer of domestic wastewater discharge. **Mar. Poll. Bull.**, 19(10): 512-520.
- Nishikawa Kinomura, K.A., Gutiérrez-Galindo, E.A., Sañudo Wilhelmy, S.A., Flores-Muñoz, G., Martin, M. and Stephenson, M.D. (1988). Marine pollution in the central Southern California Bight adjacent to the American-Mexican border zone. **Rev. Int. Oceanogr. Med. Tomes**, 91-92: 125-150.
- Sañudo Wilhelmy, S.A. and Flegal, A.R. (1991). Trace element distributions in coastal waters along the US-Mexican boundary: relative contributions of natural processes vs. anthropogenic inputs. **Mar. Chem.**, 33: 371-392.
- SCCWRP (1987). Characteristics of municipal wastewater in 1986 and 1987. **Southern California Coastal Water Research Project**. Annual Report, Long Beach, California, pp. 5-12.
- SCCWRP (1989). Recent changes and long term trends in the combined mass emissions discharged into the Southern California Bight. **Southern California Coastal Water Research Project**. Annual Report, Long Beach, California, pp. 20-28.
- Schafer, H.A. (1982). Characteristics of municipal wastewater. **Southern California Coastal Water Research Project**. Biennial Report 1981-1982, pp. 11-16.
- Schafer, H.A. (1984). Characteristics of municipal wastewater. **Southern California Coastal Water Research Project**. Biennial Report 1983-1984, pp. 11-20.
- Schmidt, H. and Reimers, C.E. (1991). The recent history of trace metal accumulation in the Santa Barbara Basin, southern California borderland. **Estuar. Coast. Shelf Sci.**, 33: 485-500.
- Subramanian, V. and Mohanachandran, E. (1990). Heavy metals distribution and enrichment in the sediments of Southern East coast of India. **Mar. Pollut. Bull.**, 21(7): 324-330.
- Sunda, W. (1991). Trace metal interactions with marine phytoplankton. **Biol. Oceanogr.**, 6: 411-442.
- Taylor, S.R. (1964). Abundance of chemical elements in the continent crust: a new table. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 28: 1273-1285.

- Wilkinson, L. (1990). **SYSTAT: The system for statistics**. SYSTAT Inc., Evanston, IL., pp. 677.
- Windom, H.L., Smith, R.G. and Rawlinson, C. (1989a). Particulate trace metal composition and flux across the southeastern U.S. continental shelf. **Mar. Chem.**, 27: 283-297.
- Windom, H.L., Schropp, S.J., Calder, F.D., Ryan, J.D., Smith, R.G., Burney, L.C., Lewis, F.G. and Rawlinson, C.H. (1989b). Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the Southeastern United States. **Environ. Sci. Technol.**, 23: 314-320.
- Word, J.Q. and Mearns, A. (1979). 60-Meter survey control off southern California. **Southern California Coastal Water Research Project**. T.M. No. 229. pp. 58.
- Young, D.R., Young, C.S. and Hlavka, J.H. (1973). Sources of trace metals from highly urbanized southern California to adjacent marine ecosystems. In: **Cycling and Control of Metal**. U.S.E.P.A. National Environmental Research Center, Cincinnati, Ohio, USA, pp. 21-39.