INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE CIENCIAS MARINAS

BIOACUMULACIÓN DE MERCURIO, SELENIO Y CADMIO EN RAYAS DEL ALTO GOLFO DE CALIFORNIA Y COSTA OCCIDENTAL DE BAJA CALIFORNIA SUR

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS
EN
MANEJO DE RECURSOS MARINOS

PRESENTA

DANIELA ALEJANDRA MURILLO CISNEROS

LA PAZ, B.C.S., JUNIO DEL 2014

SIP-14 BIS

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de La Paz, B.C.S., siendo las 12:00 horas del día 12 del mes de Mayo del 2014 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICIMAR para examinar la tesis titulada:

"BIOACUMULACIÓN DE MERCURIO, SELENIO Y CADMIO EN RAYAS DEL ALTO GOLFO DE CALIFORNIA Y COSTA OCCIDENTAL DE BAJA CALIFORNIA SUR"

Presentada por el alumno:

MURILLO	CISNEROS	DANIELA ALEJANDRA
Apellido paterno	materno	nombre(s)

Con registro:

B	1	2	0	7	0	5

Aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN MANEJO DE RECURSOS MARINOS

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron ***APROBAR LA DEFENSA DE LA TESIS***, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Directores de Tesis

DR. FELIPE GALVÁN MAGAÑA
Director de Tesis

DRA. LAURA ARREOLA MENDOZA
2º. Directora de Tesis

DR. ALBERTO SÁNCHEZ GONZÁLEZ

DR. AGUSTÍN HERNÁNDEZ HERRERA

DRA. ANA JUDITH MARMOLEJO RODRÍGUEZ

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

DRA. MARÍA MARGARITA CASAS VALDEZ

PODER EJECUTIVO FEDERAL
ESTADOS UNIDOS MEXICANOS
MEXICO, D.F.

IPN
CICIMAR
DIRECCION

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de **La Paz, B.C.S.,** el día **26** del mes **Mayo** del año **2014** el (la) que suscribe **BM. DANIELA ALEJANDRA MURILLO CISNEROS** alumno(a) del Programa de **MAESTRÍA EN CIENCIAS EN MANEJO DE RECURSOS MARINOS** con número de registro **B120705** adscrito al **CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE CIENCIAS MARINAS** manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis, bajo la dirección de:

DR. FELIPE GALVÁN MAGAÑA Y DRA. LAURA ARREOLA MENDOZA

y cede los derechos del trabajo titulado:

"BIOACUMULACIÓN DE MERCURIO, SELENIO Y CADMIO EN RAYAS DEL ALTO GOLFO DE CALIFORNIA, Y COSTA OCCIDENTAL DE BAJA CALIFORNIA SUR"

al Instituto Politécnico Nacional, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Éste, puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: hanny01@live.com.mx - galvan.felipe@gmail.com - larreola@ipn.mx

Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

BM. DANIELA ALEJANDRA MURILLO CISNEROS

nombre y firma

DEDICATORIA

A Fabián, el amor de mi vida, mi apoyo incondicional. Te amo.

A mis padres, por ser los mejores y más comprensivos del mundo.

A toda mi familia, que siempre ha tenido fe en mí.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional (IPN) y al Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas (CICIMAR) por darme la oportunidad de formar parte de su comunidad estudiantil.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) por los apoyos económicos y académicos brindados.

A mis directores de tesis el Dr. Felipe Galván Magaña y Dra. Laura Arreola Mendoza, por todo su apoyo y confianza en la realización de este trabajo.

Al comité revisor: Dra. Ana Judith Marmolejo Rodríguez, Dr. Alberto Sánchez González, Dr. Agustín Hernández Herrera y Dr. Rogelio González Armas por aceptar formar parte del comité y brindar el tiempo para hacer las correcciones pertinentes que enriquecieron la tesis. Gracias!

Al Laboratorio de Análisis y Monitoreo Ambiental del Departamento de Biociencias e Ingeniería del Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre medio ambiente y Desarrollo (CIIEMAD-IPN) y al equipo de laboratorio: Maestra Lorena, Sandy, Evanibaldo y Don Julio, por su gran apoyo en el procesamiento de las muestras.

A mi esposo, por todo su apoyo a través de este camino llamado maestría. Te amo.

A mi hermanita Andrea, por ayudarme con una parte del procesamiento de las muestras, cuando creía que no terminaría en tiempo. Gracias!!!

A toda mi familia y amigos del laboratorio, por su apoyo y comprensión durante mis ataques nervios y por estar conmigo siempre que los necesite.

ÍNDICE **PÁGINA**

RESUMEN……..I
ABSTRACT……II
I. INTRODUCCIÓN..... 1
II. ANTECEDENTES 6
III. JUSTIFICACIÓN 10
IV. OBJETIVO GENERAL 11
IV.1. Objetivos particulares.....11
V. ÁREA DE ESTUDIO 12
VI. MATERIAL Y MÉTODOS..... 14
VI.1. Trabajo de campo 14
VI.2. Trabajo de laboratorio 14
VI.2.1. Preparación y homogenización de las muestras.....15
VI.2.2. Digestión de las muestras por calentamiento en placa 15
VI.2.3. Determinación de mercurio y selenio por espectrofotometría de absorción atómica por generador de hidruros 16
VI.2.4. Determinación de cadmio por espectrofotometría de absorción atómica por flama 18
VI.2.5. Validación de los métodos.....18
VI.3. Trabajo de gabinete 19
VI.3.1. Determinación de la proporción molar Hg:Se.....19
VI.3.2. Análisis estadísticos 19
VI.3.3.Evaluación toxicológica 20
VII. RESULTADOS..... 22
VII.1.Datos Generales 22
VII.2. Bioacumulación de mercurio 23
VII.3. Bioacumulación de selenio.....25
VII.4. Bioacumulación de cadmio 26
VII.5. Relación entre la talla y la concentración de mercurio.....28
VII.6. Relación entre la talla y la concentración de selenio 29
VII.7. Relación entre la talla y la concentración de cadmio 30

VII.8. Relación de la concentración de mercurio con respecto al sexo de los organismos . 30
VII.9. Relación de la concentración de selenio con respecto al sexo de los organismos ... 31
VII.10. Relación de la concentración de cadmio con respecto al sexo de los organismos . 32
VII.11. Proporción Molar (PM)- Mercurio:Selenio (Hg:Se) 33
VII.12. Evaluación toxicológica 34
VIII. DISCUSIÓN 36
VIII.1. Bioacumulación de mercurio 37
VIII.2. Bioacumulación de selenio 39
VIII.3. Bioacumulación de cadmio 40
VIII.4. Relación entre la talla y la concentración de mercurio, selenio y cadmio 41
VIII.5. Relación de la concentración de mercurio, selenio y cadmio con respecto al sexo de los organismos 43
VIII.6. Proporción Molar (PM)- Mercurio:Selenio (Hg:Se) 44
VIII.7. Evaluación toxicológica 45
IX. CONCLUSIONES 47
X. BIBLIOGRAFÍA 49
XI. ANEXOS 59

ÍNDICE DE FIGURAS **PÁGINA**

Figura 1. Alto Golfo de California (Tomado de Valenzuela-Quiñones, 2009). 13

Figura 2. Digestión por calentamiento en placa..... 16

Figura 3. Espectrofotómetro de absorción atómica por generación de hidruros..... 17

Figura 4. Concentración promedio de mercurio total (peso húmedo) en tejido muscular de las especies de rayas *R. productus* capturados en el Alto Golfo de California y *R. velezi* y *G. marmorata* capturados en Punta Lobos en la costa occidental de B.C.S. Los datos se presentan como promedios ± DE..... 24

Figura 5. Concentración promedio de selenio (peso seco) en tejido muscular de las especies de rayas *R. productus* capturados en el Alto Golfo de California y *R. velezi* y *G. marmorata* capturados en Punta Lobos en la costa occidental de B.C.S. Los datos se presentan como promedios ± DE. 26

Figura 6. Concentración promedio de cadmio (peso húmedo) en tejido muscular de las especies de rayas *R. productus* capturados en el Alto Golfo de California y *R. velezi* y *G. marmorata* capturados en Punta Lobos en la costa occidental de B.C.S. Los datos se presentan como promedios ± DE. 27

Figura 7. Correlaciones entre la longitud total y/o ancho de disco y la bioacumulación de mercurio en las especies de rayas del AGC y PL en la costa Occidental de Baja California Sur..... 28

Figura 8. Correlaciones entre la longitud total y/o ancho de disco y la biocumulación de selenio en las especies de rayas del AGC y PL en la costa Occidental de Baja California Sur..... 29

Figura 9. Correlaciones entre la longitud total y/o ancho de disco y la biocumulación de cadmio en las especies de rayas del AGC y PL en la costa Occidental de Baja California Sur..... 30

Figura 10. Bioacumulación de mercurio (µg g^{-1} p.h.) de machos y hembras para cada especie de raya capturada en el AGC y PL en la costa occidental de Baja California Sur. Los datos se presentan como promedios ± DE. *R. productus*: machos (n=36), hembras (n=9); *R. velezi*: machos (n=25), hembras (n=15); *G. marmorata*: machos (n=5), hembras (n=19)..... 31

Figura 11. Bioacumulación de selenio (µg g^{-1} p.h.) de machos y hembras para cada especie de raya capturada en el AGC y PL en la costa occidental de Baja California Sur. Los datos se presentan como promedios ± DE. *R. productus*: machos (n=36), hembras (n=9); *R. velezi*: machos (n=21), hembras (n=14); *G. marmorata*: machos (n=5), hembras (n=10)..... 32

Figura 12. Concentración molar de mercurio y selenio las especies de raya capturada en el AGC y PL en la costa occidental de Baja California Sur. Los datos se presentan como promedios ± DE. *R. productus* (n=45), *R. velezi* (n=35), *G. marmorata* (n=15)..... 34

ÍNDICE DE TABLAS **PÁGINA**

Tabla 1. Valores obtenidos y porcentaje de reproducibilidad de mercurio (Hg), selenio (Se) y cadmio (Cd) en el estándar certificado de pez. 22

Tabla 2. Datos generales de las especies de rayas capturadas en el AGC y PL en la costa occidental de Baja California Sur. n= número de organismos analizados para cada especie, M= Macho, H= Hembra, LT= Longitud total y AD= Ancho de disco. .. 23

Tabla 3. Concentraciones de mercurio (Hg) en músculo de las especies de rayas capturadas en el AGC y PL en la costa occidental de Baja California Sur. n= número de individuos, Min= valor mínimo, Max= valor máximo, p.h.=peso húmedo, p.s.= peso seco, DE=desviación estándar. 24

Tabla 4. Concentraciones de selenio (Se) en músculo de las especies de rayas capturadas en el AGC y PL en la costa occidental de Baja California Sur. n= número de individuos, Min= valor mínimo, Max= Valor máximo, p.h.=peso húmedo, p.s.= peso seco, DE=desviación estándar. 25

Tabla 5. Concentraciones de cadmio (Cd) en músculo de las especies de rayas capturadas en el AGC y PL en la costa occidental de Baja California Sur. n= número de individuos, Min= valor mínimo, Max= valor máximo, p.h.=peso húmedo, p.s.= peso seco, DE=desviación estándar, LDM= límite de detección del método. 27

Tabla 6. Proporción molar de las concentraciones de mercurio y selenio (Hg:Se) en el músculo de las especies de rayas capturadas en el AGC y PL en la costa occidental de Baja California Sur. 33

Tabla 7. Valores del porcentaje de la ESTP de Hg en grupos de la población mexicana por consumo de músculo de algunas especies de rayas. 35

Tabla 8. Valores del porcentaje de la EMTP de Cd en grupos de la población mexicana por consumo de músculo de algunas especies de rayas. 35

Tabla 9. Valores del consumo máximo a la semana por persona (CMSP) de Hg en grupos de la población mexicana por consumo de músculo de algunas especies de rayas. g= gramos. 36

Tabla 10. Valores del consumo máximo a la semana por persona (CMMP) de Cd en grupos de la población mexicana por consumo de músculo de algunas especies de rayas. g= gramos. 36

RESUMEN

El mercurio (Hg) y el cadmio (Cd) son elementos tóxicos que se bioacumulan a través de la cadena trófica, convirtiéndose en un problema de salud para la población humana que se alimenta de los recursos marinos. El selenio (Se) tiene la capacidad de neutralizar la toxicidad del mercurio, su medición es importante para que el criterio de riesgo de consumo de mercurio sea adecuado. El objetivo del presente estudio es determinar la concentración de Hg, Se y Cd en tejido muscular de *Rhinobatos productus*, *Raja velezi* y *Gymnura marmorata*, especies de rayas importantes en la pesca artesanal de la costa occidental de B.C.S. (COBCS) y alto Golfo de California (AGC). Se analizaron muestras de *R. productus* (n=45) del AGC, *R. velezi* (n=40) y *G. marmorata* (n=24) de la COBCS. Los resultados muestran que los niveles de Hg, Se y Cd en las tres especies de rayas se encontraron dentro del límite seguro para consumo humano establecido por el gobierno mexicano (Hg=1.0µg g^{-1}peso húmedo, Cd=0.5µg g^{-1}peso húmedo) y la US Health Department (Se=6.5µg g^{-1}peso seco). Se observó una relación positiva significativa ($rs=0.54$, $p<0.05$) entre la concentración de Hg y la talla en *R. productus*, lo que indica mayor concentración de Hg a mayor talla; para las otras especies y elementos no se encontró significancia ($p>0.05$). No se encontraron diferencias significativas ($p>0.05$) entre sexos y la concentración de los elementos, por lo que se infiere que tanto hembras como machos están en la misma área, alimentándose de las mismas presas. La proporción molar Hg:Se fue 1:75 para *R. productus* y 1:1.18 para *R. velezi,* por lo que estas especies obtienen suficiente selenio para sus necesidades fisiológicas y para la desintoxicación de mercurio. Para *G. marmorata* (1:0.92) la tendencia hacia el mercurio fue mayor, pero las bajas concentraciones de Hg encontradas sugieren que no hay efectos tóxicos.

Palabras clave: rayas, mercurio, selenio, cadmio, tejido muscular, consumo humano.

ABSTRACT

Mercury (Hg) and cadmium (Cd) are toxic substances that bioaccumulate through the food chain, becoming a health concern for the human population that feed on marine resources. Selenium (Se) has the ability to neutralize the toxicity of mercury, its measurement is important for the hazard criteria of appropriate mercury consumption. The aim of this study is to determine the concentration of Hg, Se and Cd in muscle tissue of *Rhinobatos productus*, *Raja velezi* and *Gymnura marmorata*, important species of rays in artisanal fisheries on the west coast of Baja California Sur (WCBCS) and upper Gulf of California (UGC). We analyzed *R. productus* samples (n=45) from the UGC, *R. velezi* (n=40) and *G. marmorata* (n=24) from the WCBCS. The results shows that levels of total Hg, Se and Cd in the three species of rays were within the safe limit for human consumption established by the Mexican government (Hg=1.0µg g-1 wet weight, Cd=0.5µg g-1 wet weight) and the U.S. Health Department (Se=6.5µg g-1 dry weight). A significant positive linear regression was observed (rs=0.54, $p<0.05$) between total Hg concentration and length in *R. productus*, indicating a higher concentration of Hg at greater size; for the other ray species and elements, there was no significance ($p>0.05$). Also, no significant differences ($p>0.05$) between sexes and concentration of elements was found, so both females and males are in the same area feeding on the same prey. The molar ratio Hg:Se was 1:75 for *R. productus* and 1:1.18 for *R. velezi*, meaning that these species get enough selenium for mercury detoxification. For *G. marmorata* (1:0.92) the trend toward mercury was higher, but low Hg concentrations values suggests there is no toxic effect for humans.

Keywords: rays, mercury, selenium, cadmium, muscle tissue, human consumption.

I. INTRODUCCIÓN

El mercurio (Hg) y el cadmio (Cd) constituyen un riesgo de contaminación para el ambiente, ya que son elementos con una gran estabilidad química ante los procesos de biodegradación, por lo que no desaparecen del ambiente, sino que son transferidos a otros compartimentos ambientales y pueden cambiar de estado oxidativo o combinarse con otras sustancias mediante procesos de biotransformación, dando lugar a compuestos más tóxicos que la forma metálica, causando efectos tóxicos en los seres vivos incluso a baja concentración (Mancera-Rodríguez y Álvarez-León, 2006; Soto-Jiménez, 2011). Estos elementos se encuentran en la naturaleza como resultado de procesos naturales (emisiones volcánicas, erosión del suelo y desgasificación de la corteza terrestre) y de origen antropogénico (minería, agricultura y combustión de combustibles fósiles) (Guentzel *et al*. 2007; Escobar-Sánchez *et al*. 2010; Frías-Espericueta, *et al*. 2010; Ordiano-Flores *et al*. 2011; Hurtado-Banda *et al*. 2012).

El mercurio y el cadmio son metales pesados, que se encuentran en los organismos en pequeñas cantidades, pero pueden superar los niveles de tolerancia y producir toxicidad. El selenio es un elemento esencial para la vida que es necesario en pequeñas cantidades, pero puede ser tóxico para los organismos cuando está presente en la dieta a concentraciones ligeramente superiores a los niveles requeridos para la nutrición (ATSDR, 2003; MacKay, 2006).

Además, estos elementos se bioacumulan en sus tejidos y órganos, debido a que los organismos absorben el elemento más rápido de lo que sus cuerpos lo pueden eliminar (Gray, 2002; Escobar-Sánchez, 2010) y se biomagnifican incrementando su concentración a través de la cadena trófica (Plessi *et al*. 2001; Manjarrez-Paba *et al.* 2008; Valavanidis y Vlachogianni, 2010; Escobar-Sánchez *et* al. 2011; Ordiano-Flores *et al*. 2011). Así mismo, la vía gastrointestinal es la principal ruta de captación, lo cual implica, que el consumo de pescado y productos derivados son una vía importante de captación humana de estos elementos (Booth y Zeller, 2005; Escobar-Sánchez *et al*. 2010; Hurtado-Banda *et al*. 2012).

En relación al mercurio, este metal puede formar sales inorgánicas al unirse con cloro, azufre u oxígeno, y compuestos organometálicos estables al unirse a uno o más átomos de carbono. Además, más del 90% del mercurio total en los tejidos de los peces se encuentra en forma de metilmercurio (CH_3Hg), el cual es un metabolito más toxico que el mercurio inorgánico. Por lo tanto, la medición del Hg total proporciona una aproximación de MeHg y ha sido recomendado como un estándar para control reglamentario (Adams y McMichael, 1999; Ramírez, 2008; Escobar-Sánchez, 2010).

Posterior a la ingesta de alimentos contaminados con MeHg, el 95% se absorbe en el tracto gastrointestinal y después pasa a la sangre. Los principales blancos biológicos del MeHg son el sistema nervioso central y la placenta (Clifton, 2007). Los efectos en la salud asociados a la exposición a concentraciones altas de mercurio están estrechamente relacionados con la forma química (vapor de mercurio, sales inorgánicas o compuestos organometálicos) y también del tipo de exposición crónica o aguda. En el caso de la exposición crónica, el riñón es el principal órgano blanco para el mercurio inorgánico, en el caso de especies metiladas (organometalicas) es el sistema nervioso central, específicamente la corteza cerebral y cerebelo provocando diversas alteraciones fisiológicas. Otros órganos afectados se asocian con difusión a nivel del sistema reproductivo y metabólico particularmente durante la gestación (Escobar-Sánchez, 2010); mientras que, una amplia variedad de anormalidades fisiológicas, reproductivas y químicas han sido reportados en peces (Pethybridge, 2010).

En relación al selenio, constituye un elemento esencial para humanos y animales, ya que es una parte biológicamente activa de un numero de proteínas importantes (selenoproteínas), en particular las enzimas que participan en mecanismo de defensa antioxidantes (por ejemplo, gluitatión peroxidasas), el metabolismo de la hormona tiroidea (por ejemplo, enzimas desyodasas) y el control redox de reacciones intracelulares (por ejemplo, tiorredoxina reductasa).

Estudios en humanos indican que la ingesta de varios compuestos de selenio incluyendo selenito, selenato y seleniometionina se absorben fácilmente (alrededor

del 80% de la dosis administrada) (ATSDR, 2003). Mientras que, el selenio elemental y selenio II es poco absorbido. Después de su absorción los compuestos de selenio se distribuyen rápidamente en los órganos, con las concentraciones más altas en el hígado y riñón, seguido por el bazo y los testículos (Nielsen *et al*. 2006). El selenio puede ser perjudicial cuando se ingiere en cantidades más altas de las necesarias para la salud, provocando selenosis en humanos, siendo sus efectos principales dérmicos y neurológicos. Las manifestaciones dérmicas de selenosis incluyen, pérdida de cabello, deformación y perdida de uñas, decoloración y deterioro excesivo de los dientes, mientras que los efectos neurológicos incluyen entumecimiento, parálisis y hemiplejía (ATSDR, 2003).

Por su parte, la absorción del cadmio en la vía gastrointestinal es de 5-8% observándose un incremento de más del 10% en organismos experimentales con dietas deficientes en calcio y/o proteínas. Esto se debe a que las dietas bajas en calcio estimulan la síntesis de proteínas que se ligan al mismo, las cuales, pueden ser utilizadas para la absorción de cadmio (Guzmán-García, 2001). Una vez absorbido, el metal se reparte en varios órganos y tejidos en forma libre o enlazada. Los principales órganos afectados son el hígado y el riñón que juntos pueden contener más del 75% del cadmio total, además que en estos órganos y otros tejidos el cadmio induce la síntesis de metalotioneínas (proteínas de bajo peso molecular, con alta afinidad por metales). Otros órganos son los pulmones, hipófisis, páncreas, glándula tiroides, músculos, testículos, glándulas salivales y tejido óseo, alterando sus funciones básicas y provocando efectos tóxicos como neumonía, disfunción renal, enfisemas y algunos tipos de cáncer relacionados con el aparato reproductor masculino (Mancera-Rodríguez y Álvarez-León, 2006).

La vida media del cadmio es muy larga, siendo el ritmo de excreción interior lento y se estima alrededor de los 20-35 años, aunque los datos relativos a los diferentes órganos han de ser definidos de manera exacta (Madeddu, 2005). El contenido corporal de cadmio se incrementa con la edad hasta los 50 años (Ramírez, 2002).

Con base a la toxicidad de los elementos potencialmente tóxicos en los organismos acuáticos, instituciones gubernamentales internacionales, como la Organización Mundial de la Salud (OMS), así como el gobierno Mexicano en la Norma Oficial Mexicana (NOM-242-SSA1, 2009), establecieron que los peces que contengan concentraciones mayores o iguales a 1.0 µg g^{-1} de peso húmedo de mercurio y 0.5 µg g^{-1} de peso húmedo de cadmio no deben de ser consumidos, ya que concentraciones mayores puede traer consecuencias letales (NOM-242-SSA1, 2009). Para el selenio, la U.S Health Department estableció un límite de consumo humano de 6.5 µg g^{-1} de peso seco (Skorupa *et al*. 1996). Así mismo, se creó el Plan de Acción Regional de América del Norte (PARAN) sobre el Mercurio dirigido por la CCA (Comisión de Cooperación Ambiental) que involucra a Canadá, Estados Unidos y México, con el propósito de proporcionar a dichos gobiernos una vía de reducir la exposición al mercurio de los ecosistemas y especialmente, de los seres humanos, mediante la prevención y reducción de las descargas antropogénicas de mercurio en el medio ambiente en América del Norte (ACAAN, 1999).

Sin embargo, un componente natural que puede proteger contra la toxicidad del mercurio (Hg) es el selenio (Se) (Escobar-Sánchez *et al*. 2010). Por lo tanto, la concentración de selenio en los alimentos del mar y la importancia de sus efectos protectores contra el mercurio son consideraciones importantes para que el criterio de riesgo de los niveles de mercurio sea el adecuado (Kaneko y Ralston, 2007). Por otro lado, la relación selenio-cadmio aún no ha sido bien estudiada en organismos marinos, por lo que se desconoce si tiene efectos protectores contra el cadmio (Toman *et al*. 2009), pero en mamíferos como ratas, cerdos, cabras, gallinas se ha reportado que el selenio protege contra la toxicidad del cadmio, secuestrando este elemento en un conjugado biológicamente inerte. En humanos también se ha observado dicha relación, sin embargo, son escasos los datos en la literatura (Zwolak y Zaporowska, 2012).

Se ha documentado la presencia de altas concentraciones de elementos tóxicos (principalmente mercurio) en diversas especies de peces que consume el humano. Las rayas son de consumo humano, sobre todo en las regiones costeras (es el caso de Baja California Sur), sin embargo, son pocos los trabajos realizados para conocer

la bioacumulación de elementos potencialmente tóxicos en ellas (Gutiérrez-Mejía *et al*. 2009; Escobar-Sánchez *et al*. 2013).

Tal es el caso de las rayas *Rhinobatos productus, Gymnura marmorata* y *Raja velezi* las cuales, constituyen especies importantes en la pesquería artesanal de la costa occidental de Baja California Sur y Golfo de California (Dowton-Hoffmann, 2007; Cartamil, *et al*. 2011; Ramírez-Amaro, 2011). La carne es tradicionalmente usada en México para alimentación de manera fresca, congelada o salada-seca. La mayoría del producto que es utilizado para el consumo humano es obtenido de organismos maduros de tallas grandes; sin embargo, es común la captura de tallas pequeñas (Timmons y Bray, 1997; Downton-Hoffmann, 2007; Ramirez-Amaro, 2011).

En estas especies de raya no se tiene estudios de toxicidad por metales pesados, como consecuencia se ignora si estas especies alcanzan concentraciones tóxicas para el humano. Es por ello que el propósito del presente estudio determinará la bioacumulación de mercurio, selenio y cadmio en *Rhinobatos productus*, *Raja velezi* y *Gymnura marmorata* para establecer si sus concentraciones se encuentran dentro del límite permisible para consumo humano.

II. ANTECEDENTES

La primera alerta conocida sobre la gravedad de exposición al mercurio fue a principios de 1960, en un pueblo de pescadores en la Bahía de Minamata, Japón, después de causar graves discapacidades y muerte a las personas que comieron pescado contaminado por mercurio proveniente de una descarga industrial. Estas intoxicaciones mostraron que el mercurio orgánico (metilmercurio), en concentraciones altas, es un potente tóxico que afecta la salud de los seres vivos (Booth y Zeller, 2005; Escobar-Sánchez, 2010). Otro incidente catastrófico de intoxicación por mercurio ocurrió en Irak (1971-1972), este país importó granos (trigo y cebada) tratados con metilmercurio, y distribuidos para la siembra. El grano fue molido para obtener harina y hacer pan. En consecuencia más de 6000 personas enfermaron y decenas de miles sufrieron graves consecuencias residuales (Olivero-Verbel y Johnson-Restrepo, 2002). A partir de estas intoxicaciones masivas, surgió la necesidad de realizar estudios para conocer los niveles de mercurio presentes en el ambiente marino (Escobar-Sánchez, 2010).

Shultz e Ito (1979) analizaron el mercurio y selenio en el marlín azul *Makaira nigricans*, que se captura en las islas hawaianas. Los valores promedio de mercurio y selenio encontrados fueron de 3.12 y 1.98 µg g^{-1} respectivamente. Watling *et al*. (1981) analizaron los niveles de mercurio en el tiburón *Isurus oxyrinchus* en Sudáfrica, determinaron concentraciones dentro del intervalo de 0.55-5.67 µg g^{-1} y encontraron una relación significativa entre la concentración de mercurio y la talla de los organismos. Así mismo, indicaron que los tiburones capturados que excedan los 2m de longitud total pueden contener mercurio por encima del límite máximo permisible de 1 µg g^{-1} para consumo humano.

Adams y McMichael (1999) analizaron los niveles de mercurio total de cuatro especies de tiburones (*Carcharhinus leucas*, *C. limbatus*, *Rhizoprionodon terraenovae* y *Sphyrna tiburo*) en las costas de Florida, encontrando que el 60% de los juveniles y adultos tenían niveles de mercurio mayores o igual a 0.5 µg g^{-1} y el 12% presentaron niveles mayores a 1.5 µg g^{-1}.

Lacerda *et al*. (2000) analizaron el contenido de mercurio total de tres especies de tiburones pequeños del sureste de la costa Brasil (*Rhizoprionodon lalandei*, *R. porosus* y *Mustelus higmani*). Determinaron que los valores de mercurio obtenidos fueron bajos con respecto a otras especies de tiburones del suroeste del Océano Atlántico. Asimismo encontraron una relación significativa entre las concentraciones de mercurio y la talla de los individuos.

Mársico *et al*. (2007), analizaron mercurio total en tres especies de tiburones de la costa de Brasil (*Prionace glauca, Sphyrna zygaena* e *Isurus oxyrinchus*), encontrando que los valores estaban por debajo de los permitidos a nivel internacional.

Horvat *et al*. (2014) analizaron la transferencia trófica y los niveles de mercurio total y monometilmercurio (MMHg) en las branquias, hígado y músculo de cuatro especiesde raya: *Myliobatis aquila, Pteromylaeus bovinus*, *Dasyatis violácea* y *Dasyatis pastinaca*, colectados en el Golfo de Triste, una de las áreas más contaminadas en el Mediterráneo. Encontraron las mayores concentraciones de MMHg en el tejido muscular; la raya pelágica *Dasyatis violácea* fue la especie con las mayores concentraciones de MMHg en todos los órganos, y de acuerdo al análisis de transferencia trófica determinaron una baja bioacumulación para las especies que se alimentan del bentos.

En México las concentraciones de mercurio en organismos marinos han sido poco investigadas. Entre los trabajos realizados se encuentra el de Escobar-Sánchez *et al.* (2011) en la costa occidental de Baja California Sur quienes estimaron una concentración de mercurio para el tiburón azul *Prionace glauca* de 1.39 ± 1.58 µg g^{-1} peso húmedo que está por encima del límite permitido (1.0 µg g^{-1} p.h.) para consumo humano. Así mismo, Maz-Courrau *et al.* (2011) analizaron en mercurio total de seis especies de tiburones en las costas de la península de Baja California Sur e indicaron que todos superan el límite permisible para consumo humano (1.0 µg g^{-1} p.h.).

Hurtado-Banda *et al*. (2012) estimaron una concentración de mercurio total en el Golfo de California en *Sphyrna lewini* de 0.82 mg kg^{-1} y 0.92 mg Kg^{-1} peso húmedo

en *Rhizoprionodon longurio*, determinaron que el 35% de los valores obtenidos en músculo están por encima del límite precautorio (0.50 mg Kg^{-1} de Hg) y un 7% excede el límite máximo para consumo humano (1 mg Kg^{-1}). Por su parte García-Hernández *et al*. (2007) analizaron el mercurio total en muestras de tiburones, rayas y grandes peces pelágicos en el Golfo de California. Encontraron que el 14% de las muestras presentaron niveles de mercurio total por encima del límite nacional para consumo humano de 1 µg g^{-1} p.h., de las cuales 25 muestras que excedieron dicho límite fueron de tiburón.

Ordiano-Flores *et al.* (2011) evaluaron la acumulación de mercurio total en el músculo del atún aleta amarilla *Thunnus albacares* de la costa occidental de Baja California Sur y determinaron que su concentración está por debajo del límite permitido para consumo humano (1.0 µg g^{-1} peso húmedo) por lo que no representa una amenaza para la salud.

En cuanto a las rayas, los estudios son mucho más escasos respecto a los realizados con tiburones. Gutiérrez-Mejía *et al*. (2009) estimaron niveles de mercurio y arsénico para la raya *Rhinoptera steindachneri* del alto Golfo de California. Encontraron valores de mercurio y arsénico de 0.41 y 59.9 µg g^{-1} peso húmedo respectivamente, valores que están por debajo de límite permitido por las normas mexicanas, y observaron una relación significativa entre las concentraciones de mercurio y arsénico con la talla de los organismos.

Ruelas-Inzunza *et al*. (2013) encontraron en diez especies de rayas del noroeste de México, concentraciones de mercurio total dentro del límite permisible para consumo humano, indicando que no son un riesgo a la salud.

Escobar-Sánchez *et al*. (2013) analizaron los niveles de mercurio total en cuatro especies de rayas: *Mobula japanica, M. munkiana*, *M. thurstoni* y *Rhinoptera steindachneri*. Encontraron que todas las especies presentaron concentraciones de mercurio total dentro del límite seguro para consumo humano. También reportaron que no hubo diferencias en la concentración de mercurio total por sexo e infirieron que tanto machos y hembras se alimentan en la misma área y de las mismas especies presa. En este mismo estudio, no observó una relación significativa en la

concentración de mercurio total por talla, argumentando que se necesita un tamaño de muestra mayor que evidencie una mejor tendencia.

En cuanto al selenio, los trabajos realizados se han enfocado principalmente en su análisis junto al mercurio en las especies marinas, documentado sus efectos protectores contra la toxicidad del mercurio. Además, no se han registrado casos de intoxicación por consumir alimentos del mar (Raymond y Ralston, 2004).

El cadmio también ha recibido atención como un elemento contaminante, su estudio comienza con los acontecimientos ocurridos en Tojama (Japón) donde apareció una misteriosa enfermedad llamada “itaiitai” que produjo más de 40 muertos en un total de más de 125 casos de intoxicación ocurridos hasta 1972 debido a la sospecha de ingestión de agua contaminada, estos casos se constituyeron en la primera alerta sobre este peligroso metal que tarda más de 30 años en ser eliminado del cuerpo humano (Manjarrez-Paba *et al.* 2008). Sin embargo, los estudios sobre Cadmio en organismos marinos son muy escasos y los que existen se han realizado principalmente en moluscos.

Frazier (1979) menciona que el cadmio se concentra en mayor medida en moluscos (todas las partes blandas 0.01-140 µg g^{-1} peso húmedo) que en cualquier otro phylum, seguido de crustáceos (músculo 0.03-13 µg g^{-1} peso húmedo) y peces teleósteos (músculo 0.01-2.4 µg g^{-1}, hígado 0.14-54 µg g^{-1}, riñón 0.19-9.8 µg g^{-1} peso húmedo).

Manjarrez-Paba *et al.* (2008) determinaron las concentraciones de cadmio en ostiones de seis localidades de la Bahía de Cartagena, Colombia, encontrando que todos los sitios excedieron el límite máximo permitido para consumo humano.

Frías-Espericueta *et al*. (2010) analizaron investigaciones realizadas en las últimas dos décadas sobre el contenido de cadmio y plomo en los tejidos comestibles de varios organismos acuáticos y las posibles fuentes naturales y las principales actividades humanas que aportan cadmio y plomo en organismos de importancia comercial de la zona costera de Sinaloa, México, concluyeron que no hay valores superiores a los niveles de riesgo en el músculo de crustáceos y peces; mientras que

algunos bivalvos exceden los niveles recomendados de cadmio (>0.5 µg g^{-1} peso húmedo).

Lango-Reynoso *et al*. (2010) encontraron concentraciones de cadmio por encima del límite permisible para consumo humano en el ostión *C. virginica* del sistema lagunar de Tamiahua, Veracruz.

III. JUSTIFICACIÓN

El mercurio y el cadmio son muy tóxicos incluso en muy baja concentración, y pueden causar serios efectos en la salud humana en cualquier etapa de la vida. El consumo de pescado es una fuente importante de mercurio y cadmio en la dieta humana, en este contexto, los niveles de mercurio y cadmio en humanos han sido relacionados con el consumo de peces (Yamashita *et al*. 2005). Así mismo, debido a la capacidad del selenio de contrarrestar la toxicidad del mercurio, es importante la medición de los niveles de ambos elementos y el cálculo de su relación molar para reflejar correctamente el efecto toxico del mercurio. Sin embargo, se tiene que tomar en cuenta que el selenio a concentraciones superiores a las requeridas para la nutrición, puede llegar a ser toxico.

Por ello es importante evaluar los niveles de mercurio, selenio y cadmio en los animales acuáticos que son consumidos por el humano, con el fin de alertar al público sobre los efectos del consumo de animales contaminados. Las rayas son organismos importantes en la pesca artesanal en la costa occidental de Baja California Sur y en el Golfo de California son de consumo humano; sin embargo, el nivel de exposición a través de su consumo es desconocido debido a que son pocos los trabajos sobre la bioacumulación de elementos potencialmente tóxicos en rayas.

Actualmente, se carece de programas de investigación que determinen estos niveles y proporcionen la información necesaria para conocer las concentraciones de mercurio, selenio y cadmio en los depredadores bentónicos. Por ello, en el presente estudio se analizará la bioacumulación de metales pesados en las rayas *Rhinobatos productus*, *Raja velezi* y *Gymnura marmorata,* ya que son las especies de raya más

abundante en la pesquería de la costa occidental de Baja California Sur y el Golfo de California y son de consumo humano.

IV. OBJETIVO GENERAL

Determinar la bioacumulación de mercurio, selenio y cadmio en el músculo de rayas de importancia comercial del Alto Golfo de California y costa occidental de Baja California Sur.

IV.1. Objetivos particulares

- Estimar la concentración de mercurio, selenio y cadmio total, en el músculo de *Rhinobatos productus, Raja velezi y Gymnura marmorata*, y determinar si los niveles se encuentran dentro de los límites permitidos por la NOM-242 (2009) y la U.S. Health Department.
- Determinar la relación entre la concentración de mercurio, selenio y cadmio con la longitud y sexo de los organismos.
- Determinar la proporción molar de mercurio con respecto al selenio para reflejar el efecto tóxico del mercurio.
- Estimar la tasa de ingesta semanal de mercurio y cadmio para evaluar el potencial de riesgo a la salud.

V. ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio comprende dos zonas: Punta Lobos (PL), localizado entre los 23° 25’ N y 110° 15’ O en la costa occidental de Baja California Sur y el Alto Golfo de California (AGC) la cual es una zona que tiene una forma casi triangular comprendida en los límites de una línea imaginaria entre San Felipe, Punta Borrascoso y la desembocadura del Río Colorado, en el norte de Baja California y en el noroeste de Sonora, entre los 31º 00´ y los 31º 45´ de Latitud norte y entre los 114º 30´ y 114º 60´ de Longitud oeste (Fig. 1).

La costa occidental de Baja California sur está incluida en el extremo sur del Sistema de Corrientes de California (SCC), el cual se encuentra limitado al norte por la corriente Subártica y al sur por la corriente Norecuatorial. Este SCC está conformado por tres corrientes: la corriente de California, la Contracorriente Costera y la Contracorriente Superficial de California (Hemingway, 1979).

En cuanto al AGC una corriente costera fluye noroeste a lo largo de la costa occidental del AGC durante el periodo de circulación ciclónica (verano) y sureste durante el periodo anticiclónico (invierno), los cuales están relacionado con el giro estacional reversible observado en el AGC, ciclónico en el verano y anticiclónico en el invierno (Rentería-Cano *et al*. 2011). Las mareas presentan un patrón semidiurno, registrándose amplitudes hasta de 10 m, ocasionando una intensa mezcla de marea (Álvarez Borrego, 1983). Esta intensa mezcla puede influenciar la distribución de partículas y elementos disueltos (Rentería-Cano *et al*. 2011).

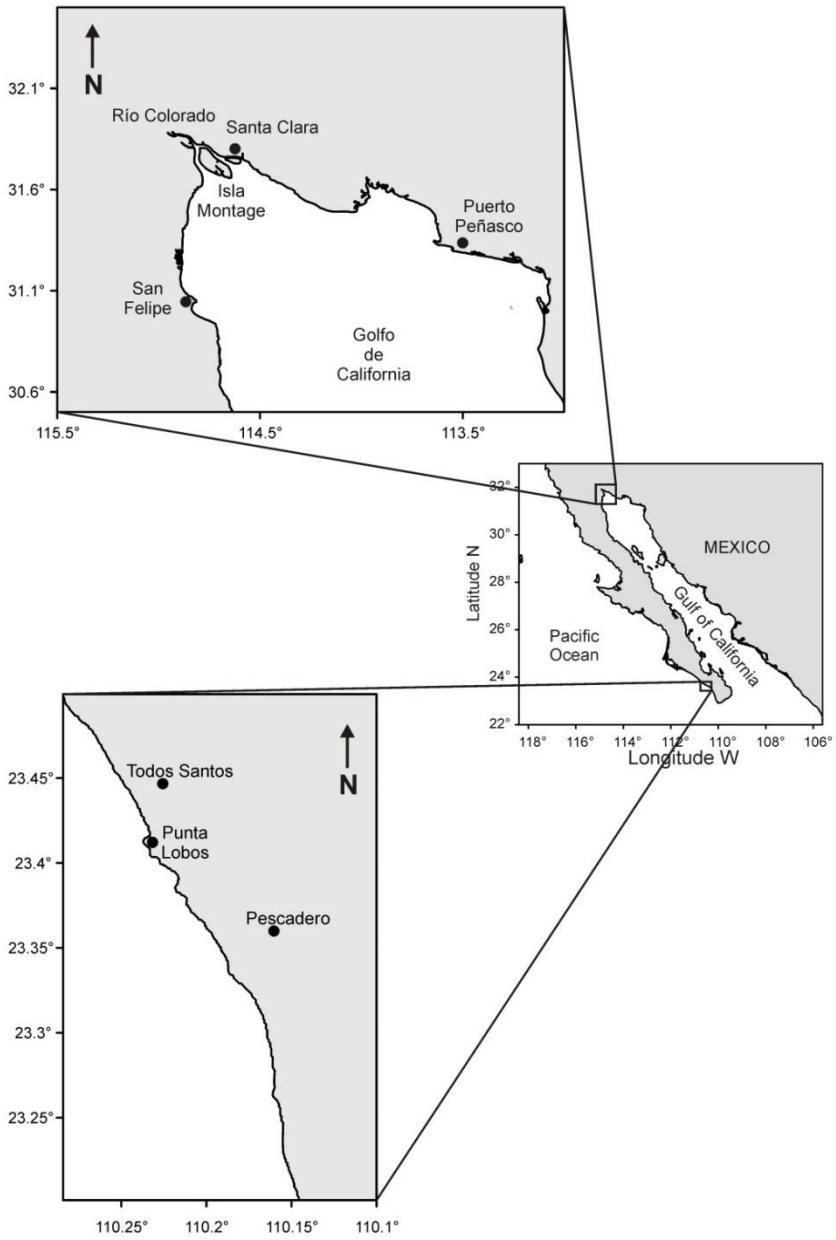

Figura 1. Alto Golfo de California (Tomado de Valenzuela-Quiñones, 2009).

VI. MATERIAL Y MÉTODOS

VI.1. Trabajo de campo

Se obtuvieron muestras de *R. productus* en recolectas mensuales realizadas de marzo-agosto de 2008 en localidades del AGC (San Felipe, Golfo de Santa Clara y Puerto Peñasco), las muestras provinieron de la captura comercial tanto de embarcaciones menores (pangas) y mayores (barcos). Por otra parte, se obtuvieron muestras de las rayas *Raja velezi* y *Gymnura* marmorata del campo pesquero PL localizado en la costa occidental de Baja California Sur (Fig. 1), dichos muestreos se realizaron durante el 2011 al 2012.

Se midió a cada ejemplar su longitud total (LT) y ancho de disco (AD) con ayuda de una cinta métrica y se determinó el sexo observando si había o no la presencia de gonopterigios. Posteriormente se recolectaron alrededor de 10 gramos de tejido muscular de la parte dorsal pegado a la cabeza del organismo. Los músculos se etiquetaron y se almacenaron en bolsas de plástico individualmente para ser transportadas en hielo al Laboratorio de Ecología de Peces del Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas (CICIMAR) en la ciudad de La Paz, Baja California Sur, donde las muestras permanecieron en un congelador a -20°C. Se tomaron aproximadamente 8.0 g de tejido muscular de cada ejemplar, las muestras se deshidrataron hasta peso seco en una liofilizadora y se guardaron en un lugar seco para su posterior análisis.

VI.2. Trabajo de laboratorio

El trabajo de laboratorio consistió en tres fases: la homogenización de las muestras, digestión y la lectura de las absorbancias para la determinación de las concentraciones de mercurio, selenio y cadmio, siguiendo el protocolo de la EPA (Environmental Protection Agency) (EPA, 2000, método 823-B-00-007).

VI.2.1. Preparación y homogenización de las muestras

Para determinar la concentración de mercurio, selenio y cadmio en el músculo, las muestras se procesaron en el Laboratorio de Análisis y Monitoreo Ambiental del Departamento de Biociencias e Ingeniería del Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre medio ambiente y Desarrollo (CIIEMAD-IPN) el cual es un laboratorio certificado para investigación de acuerdo a los estándares de la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA). Las muestras ya deshidratadas se maceraron con la ayuda de un mortero de porcelana y se almacenaron en frascos de plástico. Posteriormente se realizó el método de cuarteo con el objetivo de homogenizar perfectamente la muestra para luego pasar al proceso de digestión. Este proceso de homogenización de las muestras se realizó con el objetivo de evitar un sesgo en el análisis de cada muestra.

VI.2.2. Digestión de las muestras por calentamiento en placa

Para la digestión de las muestras, se tomó una submuestra de entre 1.3 y 2.5 g de cada muestra pulverizada, se colocaron en vasos de precipitado de 100 ml. A cada submuestra se le añadió 1ml de ácido nítrico, 3 ml de ácido clorhídrico y 10 ml de peróxido de hidrógeno, éste último con el fin de eliminar cualquier residuo o materia orgánica, y se dejaron digerir por un día. Posteriormente se añadieron perlas de ebullición a cada vaso y se colocaron en parrillas a temperatura suave controlando que no llegaran al punto de ebullición, y hasta que se digiriera completamente hasta la eliminación de vapores nitrosos, no permitiendo que se secara cada muestra. Posteriormente se añadió 10 ml más de peróxido de hidrógeno y se dejó digerir nuevamente sin permitir que se secara la muestra (Fig. 2).

Figura 2. Digestión por calentamiento en placa.

Posteriormente se lavaron completamente cada uno de los vasos hasta obtener una solución final la cual se aforo a 25 ml con agua des-ionizada, y se almacenaron en frascos de plásticos para su lectura en el espectrofotómetro de absorción atómica con generador de hidruros.

VI.2.3. Determinación de mercurio y selenio por espectrofotometría de absorción atómica por generador de hidruros

Para la lectura de las concentraciones de mercurio y selenio se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica con generador de hidruros modelo Perkin Elmer AAnalyst 100 (Fig. 3). El cual fue calibrado cada vez que se realizaban las sesiones de lectura. De acuerdo al manual de operación del fabricante del equipo, se consideraron las condiciones del protocolo de operación del espectrofotómetro como son la lámpara específica de cátodo hueco, longitud de onda (253.7 nm para el Hg y 196.0 nm para el Se), abertura espectral, tiempo de lectura y repeticiones.

Figura 3. Espectrofotómetro de absorción atómica por generación de hidruros.

Previo a cada sesión de lectura de las muestras, se determinó la curva estándar del espectrofotómetro, en el caso del mercurio se realizó con la adición de 0.005, 0.010, 0.015, 0.020 y 0.025 mg/L a partir de una solución de mercurio de 1 mg/L y para el selenio con la adición 0.001, 0.002, 0.003, 0.004 0.005 mg/L a partir de una solución de selenio de 1mg/L. La lectura consistió en identificar la absorbancia de cada concentración. Esta lectura se realizó al accionar el sistema neumático (gas-argón) que inyecta la solución de borohidruro de sodio ($NaBH_4$) (3% diluido en 1% de hidróxido de sodio) en el frasco de reacción donde se encuentra la muestra en solución ácida (con ácido clorhídrico al 1.5%) y en el caso de la determinación de mercurio, se agregaron tres gotas de permanganato de potasio (diluido al 5%). En este frasco de reacción se formó el hidruro de mercurio al poner en contacto el borohidruro con la muestra y se transportó hasta la celda de cuarzo, sobre el cual incide el haz luminoso. A partir de esta reacción es como se obtienen las lecturas de la absorbancia de mercurio. En el caso del selenio la celda es calentada por medio de una flama para romper el hidruro en átomos libres de selenio.

El cálculo se obtiene al transformar la absorbancia a concentración por medio de una regresión. Esta concentración es equivalente al peso de la muestra. El cálculo final se obtiene al relacionar la concentración de mercurio obtenida en la muestra por el volumen de aforo entre el peso seco de la muestra, que al dividirse por los gramos de la muestra se obtiene el número de miligramos de mercurio en cada gramo de muestra (Perkin Elmer, 1994).

Para comparar los resultados con estudios relacionados al tema, se convirtieron los mg g^{-1} de mercurio a microgramos por gramo ($\mu g\ g^{-1}$). Asimismo, con fines comparativos, los valores de mercurio, selenio y cadmio fueron transformados de peso seco ($\mu g\ g^{-1}$ p. s.) a peso húmedo ($\mu g\ g^{-1}$ p. h.), por lo que se calculó el factor de humedad de cada muestra. Esto se obtiene al pesar los músculos antes, y después del proceso de deshidratación, y a partir de una substracción de peso húmedo y peso seco de cada muestra registrada, se cuantifico el porcentaje de pérdida de agua durante este proceso.

VI.2.4. Determinación de cadmio por espectrofotometría de absorción atómica por flama

La determinación de la concentración de cadmio se realizó utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 100 equipado para flama, a una longitud de onda de 228.8 nm.

La curva de calibración se preparó a partir de las siguientes concentraciones: 0.5, 0.1, 0.25 y 1 mg/L con una solución de cadmio de 25 mg/L la cual a su vez se preparó a partir de una solución de 1000 mg/L.

VI.2.5. Validación de los métodos

En cada lote de muestras, se utilizaron algunos blancos y materiales de referencia (MRC) marca high purity, lote 1204706 (Cat. # CRM-TMF) para validar la metodología. El objetivo de la validación es garantizar que el método y el lugar donde se implementa son capaces de lograr resultados rutinarios dentro de las

especificaciones del método y que sus resultados son confiables; de manera que la validación es necesaria para demostrar que el procedimiento es apto para lo que se pretende utilizar, considerando algunas características como linealidad, especificidad, precisión y repetitividad de los datos. Para obtener la linealidad, se realizó la curva de calibración con los estándares a diferentes concentraciones, las cuales presentaron un coeficiente de correlación de 0.995 que indica una adecuada linealidad. La exactitud del método se evaluó mediante la determinación del porcentaje de recuperación del estándar de referencia de pez.

VI.3. Trabajo de gabinete

VI.3.1. Determinación de la proporción molar Hg:Se

Para determinar la proporción molar, se obtuvo el número de moles de cada elemento, mediante la fórmula:

Numero de Moles= Gramos del elemento en la muestra / Peso atómico de ese elemento

El mol es la unidad con la que se mide la cantidad de sustancia. Los gramos del elemento es la cantidad de mercurio o selenio en la muestra “x”. El peso atómico para el mercurio y el selenio es de 200.59 y 78.96 respectivamente.

VI.3.2. Análisis estadísticos

A los datos obtenidos se les evaluó la normalidad y homogeneidad de varianzas utilizando la prueba de Kolmogorov-Smirnov y Levene (Zar, 1999), los cuales no cumplieron con dichos criterios por lo que se procedió a utilizar pruebas no paramétricas.

Para evaluar la relación entre las longitudes de los ejemplares y la concentración de los elementos (Hg, Se y Cd) en las muestras, se realizó un análisis de correlación lineal de Spearman. Así mismo, para evaluar las diferencias entre sexos por cada especie, se aplicó la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis.

Las rayas fueron categorizadas en juveniles y/o adultos, separados de acuerdo a las tallas de madurez registradas en el Golfo de California y costa occidental de Baja California Sur.

VI.3.3.Evaluación toxicológica

Para determinar la posible exposición al mercurio y cadmio por el consumo de carne (músculo) de las rayas *R. productus*, *R. velezi* y *G. marmorata*, se realizó una evaluación toxicológica que consiste en calcular la tasa de ingesta semanal de Hg (TIS, µg g^{-1} semanal) y la tasa de ingesta mensual de cadmio (TIM, µg g^{-1} mensual), utilizando la siguiente formula:

$$\text{TIS ó TIM} = \frac{[CPP]\,[CM]}{[PC]}$$

Donde:

CPP: es la cantidad (peso promedio) de pescado que consume un adulto (semanal ó mensual).

CM: es la concentración del metal (Hg ó Cd) presente en el músculo de la especie a estudiar, expresada en peso húmedo (µg g^{-1}, p. h.).

PC: es el peso corporal promedio de la población en general o en las subpoblaciones según sea el caso (e. g. 70 Kg en el hombre, 60 Kg en la mujer, y 16 Kg en niños de 4-6 años) (Ordiano-Flores, 2009).

Los valores obtenidos de TIS por consumo de cada una de las especies de rayas analizadas en este estudio, se compararon con las concentraciones de Entrada Semanal Tolerable Permisible (ESTP en µg $semana^{-1}$ Kg^{-1} de peso corporal) establecidas como seguras por el comité mixto FAO/OMS de expertos en aditivos alimentarios. Para el Hg total, el valor de ESTP es de 5.0 µg $semana^{-1}$ Kg^{-1} por peso corporal y está restringido a 2.45 µg $semana^{-1}$ Kg^{-1} por peso corporal para mujeres embarazadas o en lactancia, debido a que los fetos y niños menores a 10 años son más sensibles a la toxicidad del Hg (Health Canada, 2007; Ordiano-Flores, 2009).

Para el Cd, debido al largo tiempo de vida que tiene en el cuerpo, el comité mixto FAO/OMS de expertos en aditivos alimentarios establecieron una entrada mensual tolerable permisible (EMTP) de 25µg mes^{-1} Kg^{-1} por peso corporal (JECFA, 2011). Dichos valores son un estimado de la cantidad de un contaminante que puede ser ingerido durante la vida sin causar un riesgo importante.

Para la comparación de estos dos parámetros se determinó la relación de la TIS respecto a ESTP expresado como porcentaje (TIS / ESTP x 100%). Valores próximos ó que exceden 100% son aquellos casos de exposición que exceden el valor de referencia ESTP y su consumo representa un riesgo para la salud (Health Canada, 2007).

Así mismo, se calculó el consumo máximo de Hg total de cada especie a la semana por persona (CMSP) y mensual para el caso del Cd (CMMP) mediante la siguiente formula:

CMSP ó CMMP = ESTP ó EMTP/Hg ó Cd total promedio en cada especie

VII. RESULTADOS

Para la validación del método se utilizaron los parámetros de linealidad, especificidad, precisión y repetitividad de los datos. Las curvas de calibración para cada elemento analizado fueron altamente lineales (r^2= 0.99). Para la especificidad, que es la habilidad de evaluar inequívocamente el analito en presencia de componentes que se pueden estar presentes (impurezas, productos de degradación, etc.), no se observaron interferencias cuando se utilizaron las longitudes de onda establecido para cada elemento. Los valores de recuperación encontrados en el material de referencia para los elementos se muestran en la tabla 1. Por lo que el método fue adecuado para realizar los análisis de los elementos.

Tabla 1. Valores obtenidos y porcentaje de reproducibilidad de mercurio (Hg), selenio (Se) y cadmio (Cd) en el estándar certificado de pez.

	Certificado	**Obtenido**	**%Recuperación**
Hg µg g^{-1}	100	94	99.7
Se µg g^{-1}	5.63	4.95	87.9
Cd µg g^{-1}	5	4.98	99.6

VII.1.Datos Generales

Se analizaron un total de 109 muestras de tejido muscular de tres especies de rayas (batoideos); 45 provenientes del AGC y 64 de PL, de las cuales 45 fueron de *R. productus*, 40 de *R. velezi* y 24 de *G. marmorata* (Tabla 2).

Tabla 2. Datos generales de las especies de rayas capturadas en el AGC y PL en la costa occidental de Baja California Sur. n= número de organismos analizados para cada especie, M= Macho, H= Hembra, LT= Longitud total y AD= Ancho de disco.

Localidad	Especie	n	M	H	Medida estándar	Rango de tallas (cm)
AGC	*R. productus*	45	36	9	LT	43.5 – 70.5
PL	*R. velezi*	40	25	15	AD	60 – 80
PL	*G. marmorata*	24	19	5	AD	60-131

VII.2. Bioacumulación de mercurio

Las concentraciones promedios ± desviación estándar (DE) de mercurio, selenio y cadmio son presentados en peso húmedo (p. h.) y peso seco (p. s.).

R. velezi presentó el valor promedio más alto de mercurio (0.19 ± 0.17 µg g^{-1} p.h.), seguido de *G. marmorata* (0.17 ± 0.15 µg g^{-1} p.h.) y *R. productus* (0.06 ± 0.03 µg g^{-1} p.h.). Un ejemplar de *R. velezi*, capturado en PL presentó una concentración de 1.10 µg g^{-1} p.h., valor que sobrepasa el límite máximo permitido de 1.0 µg g^{-1} p.h. para consumo humano, establecido como seguro por la Norma Oficial Mexicana (NOM-242-SSA1, 2009), mientras que el resto de los ejemplares estuvieron por debajo de este límite (Tabla 3, Fig. 4).

Tabla 3. Concentraciones de mercurio (Hg) en músculo de las especies de rayas capturadas en el AGC y PL en la costa occidental de Baja California Sur. n= número de individuos, Min= valor mínimo, Max= valor máximo, p.h.=peso húmedo, p.s.= peso seco, DE=desviación estándar.

[Hg] µg g^{-1}	***R. productus***		***R. velezi***		***G. marmorata***	
	p.s.	**p.h.**	**p.s.**	**p.h.**	**p.s.**	**p.h.**
N	45		40		24	
Min-Max	0.07-0.58	0.02-0.18	0.08-5.1	0.02-1.10	0.15-1.22	0.03-0.56
Promedio±DE	0.16±0.09	0.06±0.03	0.81±0.79	0.19±0.17	0.60±0.38	0.17±0.15

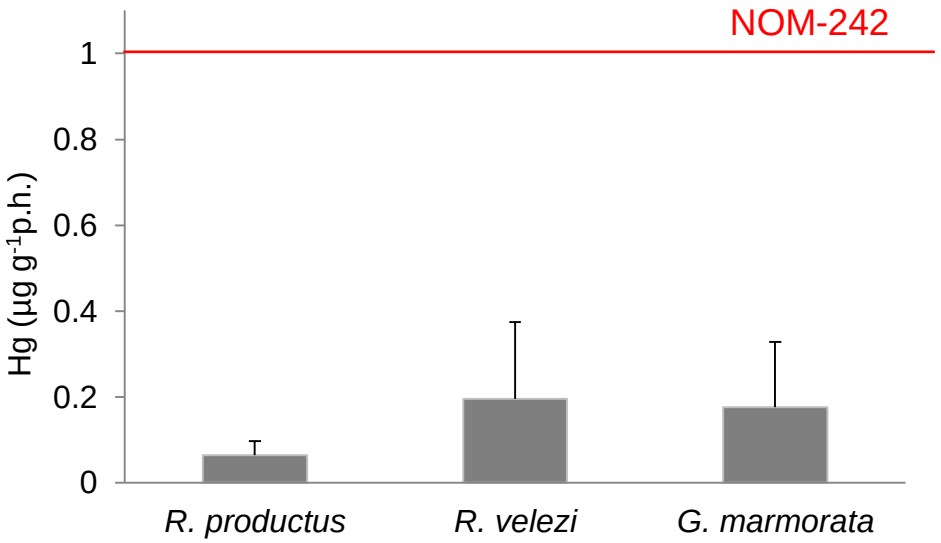

Figura 4. Concentración promedio de mercurio total (peso húmedo) en tejido muscular de las especies de rayas *R. productus* capturados en el Alto Golfo de California y *R. velezi* y *G. marmorata* capturados en Punta Lobos en la costa occidental de B.C.S. Los datos se presentan como promedios ± DE.

VII.3. Bioacumulación de selenio

Para el selenio, la raya *R. productus* presentó el valor promedio más alto con 1.90 ± 0.65 µg g^{-1} p.h. (4.93 ±1.46 µg g^{-1} p.s.). Cinco de las 45 muestras se encontraron por encima del límite máximo para consumo humano de 6.5 µg g^{-1} p.s. establecido como seguro por la U.S. health department (Skorupa *et al*., 1996 en García-Hernández *et al*., 2001). Las rayas *R. velezi* con 0.10 ± 0.09 µg g^{-1} p.h. (0.40 ± 0.35 µg g^{-1} p.s.) y *G. marmorata* 0.08 ± 0.09 µg g^{-1} p.h. (0.33 ± 0.33 µg g^{-1} p.s.), presentaron concentraciones bajas respecto a *R. productus*, y todas por debajo del límite máximo para consumo humano (Tabla 4, Fig. 5).

Tabla 4. Concentraciones de selenio (Se) en músculo de las especies de rayas capturadas en el AGC y PL en la costa occidental de Baja California Sur. n= número de individuos, Min= valor mínimo, Max= Valor máximo, p.h.=peso húmedo, p.s.= peso seco, DE=desviación estándar.

[Se] µg g^{-1}	***R. productus***		***R. velezi***		***G. marmorata***	
	p.s.	**p.h.**	**p.s.**	**p.h.**	**p.s.**	**p.h.**
N	45		40		24	
Min-Max	1.12-9.8	0.39-4.12	0-1.29	0-0.42	0.01-1.04	0.002-0.33
Promedio±DE	4.93±1.46	1.90±0.65	0.40±0.35	0.10±0.09	0.33±0.32	0.08±0.09

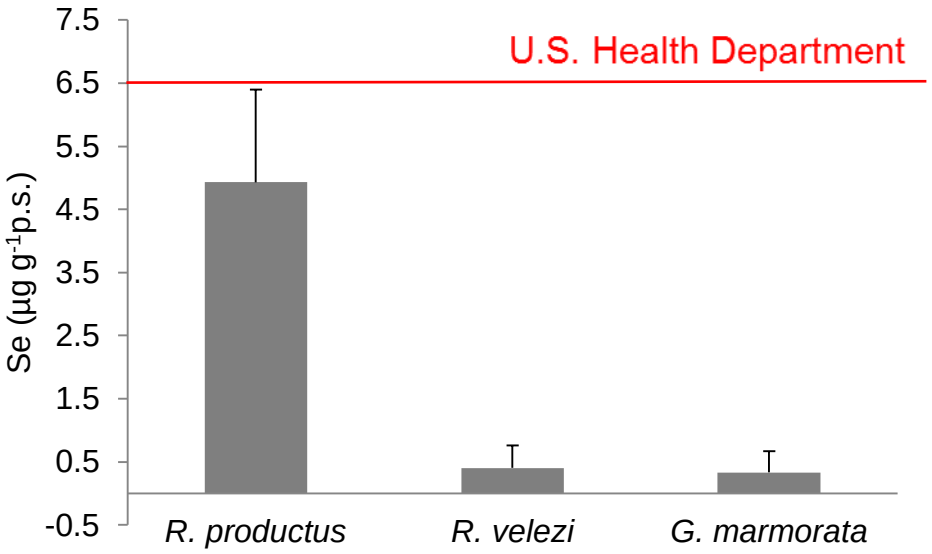

Figura 5. Concentración promedio de selenio (peso seco) en tejido muscular de las especies de rayas *R. productus* capturados en el Alto Golfo de California y *R. velezi* y *G. marmorata* capturados en Punta Lobos en la costa occidental de B.C.S. Los datos se presentan como promedios ± DE.

VII.4. Bioacumulación de cadmio

En cuanto al cadmio, se encontró a la raya *R. velezi* con el valor promedio más alto (0.06 ± 0.05 µg g^{-1} p.h.), seguido de *R. productus* (0.04 ± 0.01 µg g^{-1} p.h.) y *G. marmorata* (0.034 ± 0.01 µg g^{-1} p.h.) (Tabla 5). Todas las muestras se encontraron por debajo del límite permisible para consumo humano (0.5 µg g^{-1} p.h.), establecido por la Norma Oficial Mexicana (NOM-242-SSA1, 2009) (Fig. 6). Así mismo, de las 109 muestras analizadas, 87 (79.81%) se encontraron por debajo del límite de detección del método (LDM), 36 correspondientes a *R. productus*, 30 de *R. velezi* y 21 de *G. marmorata*.

Tabla 5. Concentraciones de cadmio (Cd) en músculo de las especies de rayas capturadas en el AGC y PL en la costa occidental de Baja California Sur. n= número de individuos, Min= valor mínimo, Max= valor máximo, p.h.=peso húmedo, p.s.= peso seco, DE=desviación estándar, LDM= límite de detección del método.

[Cd] µg g^{-1}	***R. productus***		***R. velezi***		***G. marmorata***	
	p.s.	**p.h**	**p.s.**	**p.h**	**p.s.**	**p.h**
n	45		40		24	
Min-Max	<LDM-0.2	<LDM-0.07	<LDM-0.5	<LDM-0.18	<LDM-0.2	<LDM-0.04
Promedio ± ds	0.12±0.04	0.04±0.01	0.24±0.16	0.06±0.05	0.16±0.05	0.03±0.01

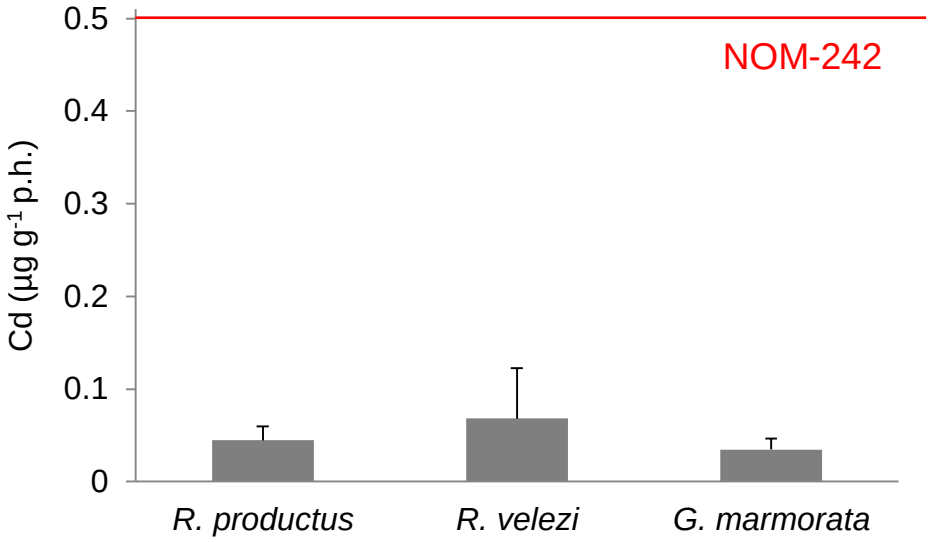

Figura 6. Concentración promedio de cadmio (peso húmedo) en tejido muscular de las especies de rayas *R. productus* capturados en el Alto Golfo de California y *R. velezi* y *G. marmorata* capturados en Punta Lobos en la costa occidental de B.C.S. Los datos se presentan como promedios ± DE.

VII.5. Relación entre la talla y la concentración de mercurio

La correlación entre el ancho del disco (AD) y la bioacumulación de mercurio en el músculo fueron bajas y no significativas para las rayas *R. velezi* (rs=0.30, p=0.059) y *G. marmorata* (rs=0.024, p=0.90), indicando en este caso que la concentración de mercurio no incrementa conforme aumenta el tamaño del pez. No obstante para *R. productus* la correlación fue mayor y positivamente significativa con la longitud total (LT) (rs=0.54, p=0.0001) (Fig. 7), lo que indica que el nivel de mercurio incrementa conforme aumenta el tamaño del organismo.

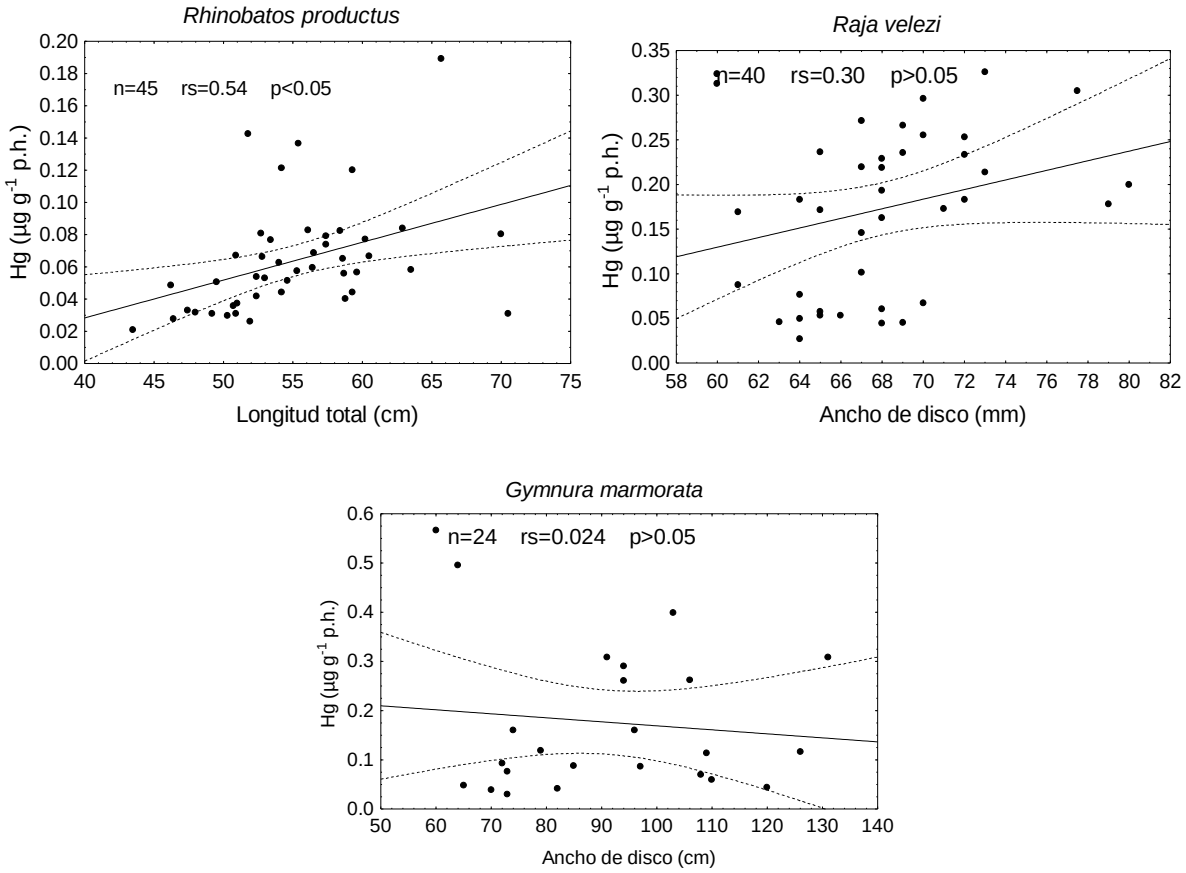

Figura 7. Correlaciones entre la longitud total y/o ancho de disco y la bioacumulación de mercurio en las especies de rayas del AGC y PL en la costa occidental de Baja California Sur.

VII.6. Relación entre la talla y la concentración de selenio

En cuanto a la relación de selenio con respecto a la talla de las rayas (longitud total y/o ancho de disco), estas no fueron significativas. Para *R. productus* (rs=0.29, p>0.05) y *G. marmorata* (rs=0.19, p>0.05) presentaron correlaciones directas no significativas, mientras en *R. velezi* (rs=-0.16, p>0.05) la correlación fue inversa no significativa (Fig. 8).

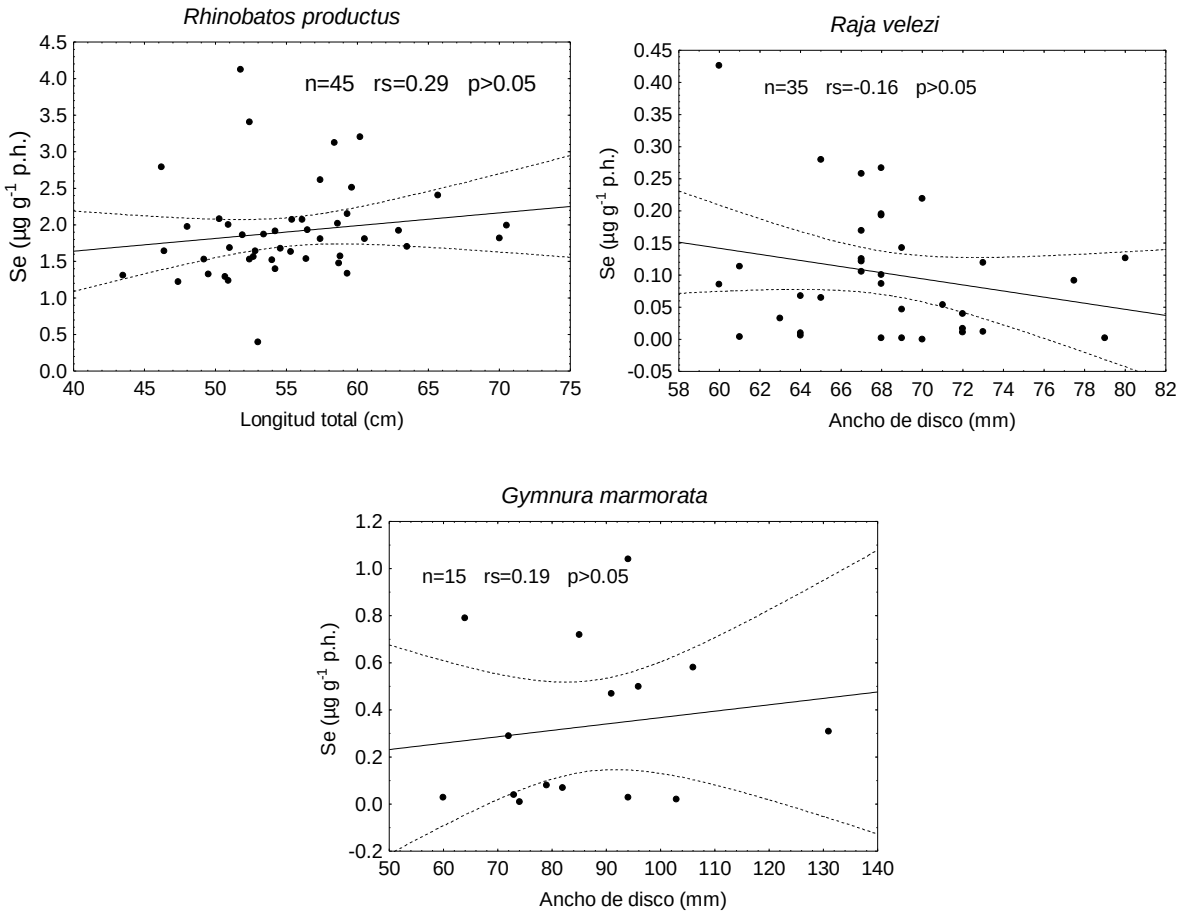

Figura 8. Correlaciones entre la longitud total y/o ancho de disco y la bioacumulación de selenio en las especies de rayas del AGC y PL en la costa occidental de Baja California Sur.

VII.7. Relación entre la talla y la concentración de cadmio

Para el cadmio se presentaron correlaciones inversas no significativas respecto a la talla (LT y/o AD) de las rayas: *R. productus* (rs=-0.10, p>0.05) y *R. velezi* (rs=-0.60, p>0.05). En cuanto a la raya *G. marmorata* solo presentó tres observaciones, debido a que el resto (21) estuvieron por debajo del LDM, por lo que no se realizó la correlación para esta especie (Fig. 9).

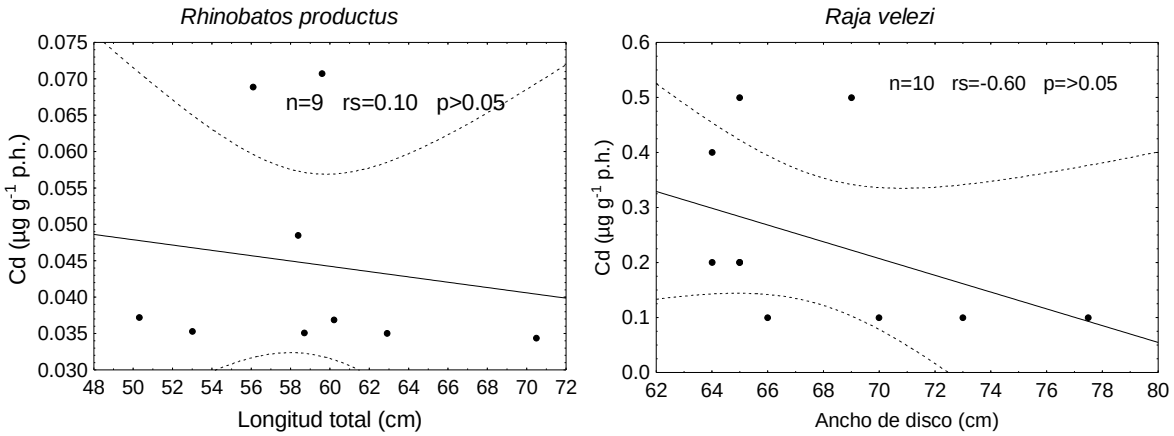

Figura 9. Correlaciones entre la longitud total y/o ancho de disco y la bioacumulación de cadmio en las especies de rayas del AGC y PL en la costa occidental de Baja California Sur.

VII.8. Relación de la concentración de mercurio con respecto al sexo de los organismos

Con respecto al análisis por sexo, *R. productus* presentó una concentración promedio de mercurio para hembras de 0.04 ± 0.02 y para machos de 0.06 ± 0.03 µg g^{-1} p.h. Para la raya *R. velezi* se encontró un nivel promedio de mercurio de 0.24 ± 0.25 µg g^{-1} p.h. para hembras, y para machos 0.16 ± 0.09 µg g^{-1} p.h., mientras que *G. marmorata* presentó valores promedio de 0.17 ± 0.14 µg g^{-1} p.h. en hembras y en machos de 0.18 ± 0.17 µg g^{-1} p.h. (Fig. 10). De acuerdo a la prueba de Kruskal-Wallis, en las rayas *R. productus (*$H_{1,45}$= 2.34, p=0.12), *R. velezi* ($H_{1,40}$=0.50, p=0.47)

y *G. marmorata* ($H_{1,24}$=0.15, p=0.69), no se encontraron diferencias significativas entre la bioacumulación de mercurio por sexo (p>0.05).

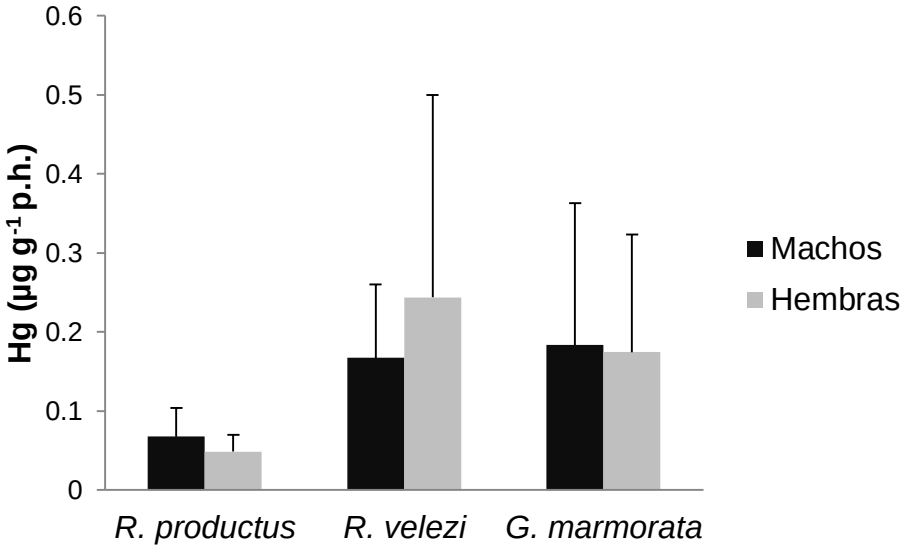

Figura 10. Bioacumulación de mercurio (µg g^{-1} p.h.) de machos y hembras para cada especie de raya capturada en el AGC y PL en la costa occidental de Baja California Sur. Los datos se presentan como promedios ± DE. *R. productus*: machos (n=36), hembras (n=9); *R. velezi*: machos (n=25), hembras (n=15); *G. marmorata*: machos (n=5), hembras (n=19).

VII.9. Relación de la concentración de selenio con respecto al sexo de los organismos

El selenio presentó una concentración promedio para *R. productus* de 1.96 ± 0.68 µg g^{-1} p.h en hembras y 1.89 ± 0.65 µg g^{-1} p.h. en machos. Para *R. velezi* las hembras presentaron un valor de 0.09 ± 0.10 µg g^{-1} p.h. y los machos de 0.10 ± 0.09 µg g^{-1} p.h. En la raya *G. marmorata*, las hembras presentaron un valor promedio de 0.09 ± 0.07 µg g^{-1} p.h; mientras que los machos de 0.08 ± 0.14 µg g^{-1} p.h. (Fig. 11). De acuerdo a la prueba de Kruskal-Wallis no se encontraron diferencias significativas en la concentración de selenio por sexo: *R. productus* ($H_{1,\ 45}$=0.008, p= 0.97), *R. velezi* ($H_{1,\ 35}$= 0.25, p=0.61) y *G. marmorata* ($H_{1,\ 15}$= 0.54, p=0.46).

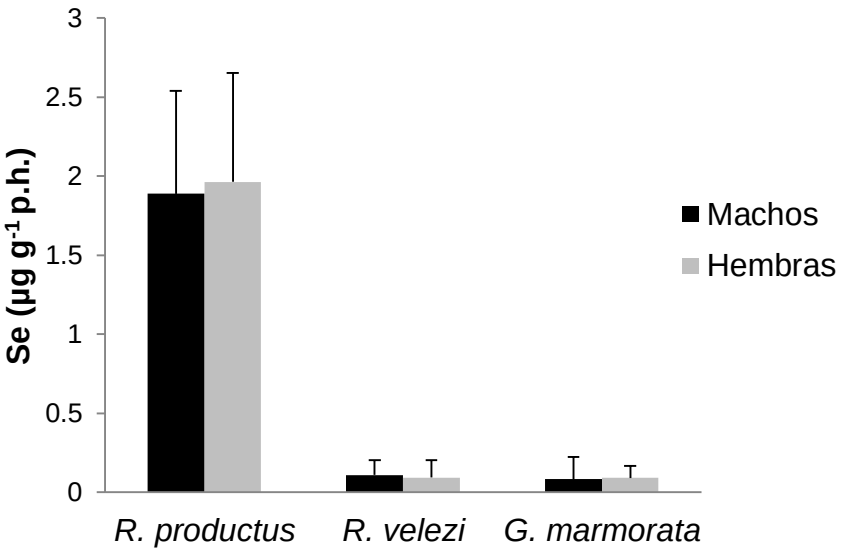

Figura 11. Bioacumulación de selenio (µg g^{-1} p.h.) de machos y hembras para cada especie de raya capturada en el AGC y PL en la costa occidental de Baja California Sur. Los datos se presentan como promedios ± DE. *R. productus*: machos (n=36), hembras (n=9); *R. velezi*: machos (n=21), hembras (n=14); *G. marmorata*: machos (n=5), hembras (n=10).

VII.10. Relación de la concentración de cadmio con respecto al sexo de los organismos

Debido al bajo número de muestras que presentaron cadmio en las tres especies de rayas analizadas, no se realizaron las pruebas de comparación por sexo. Para la raya *R. productus*, de las nueve hembras analizadas, solo una presentó una concentración de cadmio de 0.03 µg g^{-1} p.h. y el resto estuvieron por debajo del límite de detección del método (LDM), mientras que para los machos, de los 36 músculos analizados, ocho presentaron una concentración promedio de 0.04 ± 0.01 µg g^{-1} p.h. Para *R. velezi*, solo tres hembras presentaron un valor promedio de cadmio de 0.03 ± 0.02 µg g^{-1} p.h., y en el caso de los machos, siete muestra con una valor de 0.08 ± 0.06 µg g^{-1} p.h. En el caso de *G. marmorata*, se obtuvó dos hembra con un valor promedio de 0.02 µg g^{-1} p.h. y solo un macho con una concentración de cadmio de 0.04 µg g^{-1} p.h.

VII.11. Proporción Molar (PM)- Mercurio:Selenio (Hg:Se)

Para que el selenio pueda neutralizar la toxicidad del mercurio, la proporción molar debe ser al menos 1:1. La relación mercurio y selenio para cada especie de raya no presentó dicha proporcionalidad. En la raya *R. productus* la PM fue 1:75, esto debido a la concentración considerablemente mayor de selenio con respecto al mercurio encontradas para esta raya en el AGC (Fig. 4 y 5; Tablas 3 y 4). De la misma manera, *R. velezi* (PM=1:1.3) presentó una mayor concentración de selenio que de mercurio, aunque no tan elevada como en el caso de *R. productus*, caso contrario para *G. marmorata* (PM=1:0.92) en donde la tendencia hacia el selenio fue ligeramente menor (Tabla 6, Fig. 12).

Tabla 6. Proporción molar de las concentraciones de mercurio y selenio (Hg:Se) en el músculo de las especies de rayas capturadas en el AGC y PL en la costa occidental de Baja California Sur.

Especie	Mol Hg	Mol Se	Hg:Se
R. productus	0.00032	0.024	1:75
R. velezi	0.0011	0.0013	1:1.18
G. marmorata	0.0012	0.0011	1:0.92

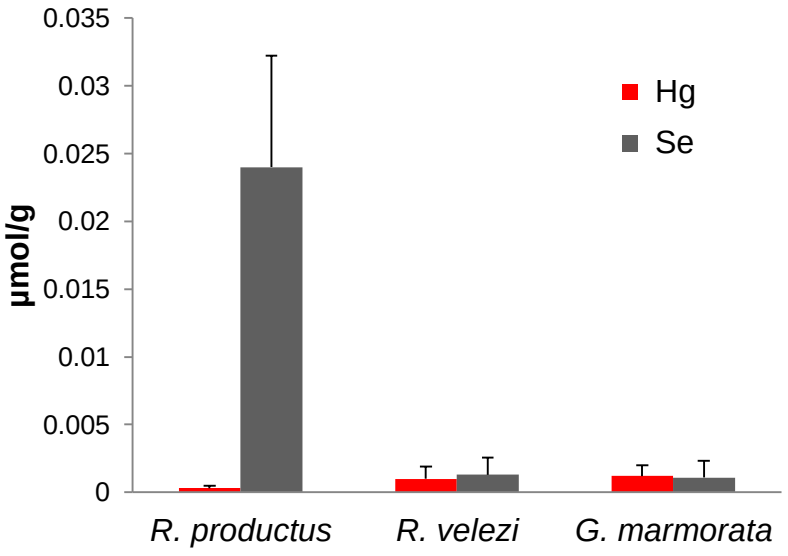

Figura 12. Concentración molar de mercurio y selenio en las especies de raya capturada en el AGC y PL en la costa occidental de Baja California Sur. Los datos se presentan como promedios ± DE. para *R. productus* (n=45), *R. velezi* (n=35), *G. marmorata* (n=15).

VII.12. Evaluación toxicológica

Con respecto al riesgo potencial que presume la cantidad de carne (músculo) de raya consumido, ningún valor de la TIS excedió los valores de referencia de la ESTP establecidos por la OMS (ver sección VI.3.3.). El valor más alto de mercurio total fue para la categoría niños con la raya *R. velezi* (48.47% de la ESTP) y los más bajos para adultos (4.62% de la ESTP), hombres (4.11% de la ESTP) y mujeres (5% de la ESTP) por consumo de la raya *R. productos* (Tabla 7). De igual manera la TIM de cadmio no excedió el valor de referencia de la EMTP en ninguna de las categorías de la población, siendo el valor más alto en la categoría niños (6% de la EMTP) y el más bajo en adulto (1.44% de la EMTP) (Tabla 8).

Tabla 7. Valores del porcentaje de la ESTP de Hg en grupos de la población mexicana por consumo de músculo de algunas especies de rayas.

Especie	**% ESTP**			
	Hombre (70 kg)	**Mujer (60 kg)**	**Niño (16 kg)**	**Adulto* (70 kg)**
R. productos	4.11	5	15.31	3.60
R. velezi	13.03	15.83	48.47	11.40
G. marmorata	11.66	14.17	43.37	10.20

Calculo con base al consumo de pescado recomendado por semana en cada uno de los grupos de la población de acuerdo a la Comisión Nacional de Consumo de Productos Pesqueros en México (100 g para niños, 250 g para mujeres embarazadas, y 240 g para adultos por semana) (COMEPESCA, 2005 en Ordiano-Flores *et al*. 2011).

*Calculo con base al consumo nacional promedio de 180 g de pescado a la semana para una persona adulta (CONAPESCA, 2011).

Tabla 8. Valores del porcentaje de la EMTP de Cd en grupos de la población mexicana por consumo de músculo de algunas especies de rayas.

Especie	**% EMTP**			
	Hombre (70 kg)	**Mujer (60 kg)**	**Niño (16 kg)**	**Adulto* (70 kg)**
R. productos	2.19	2.67	4	1.92
R. velezi	3.29	4	6	2.88
G. marmorata	1.65	2.00	3	1.44

Calculo con base al consumo de pescado recomendado a la semana en cada uno de los grupos de la población de acuerdo a la Comisión Nacional de Consumo de Productos Pesqueros en México (100 g para niños, 250 g para mujeres embarazadas, y 240 g para adultos por semana) (COMEPESCA, 2005 en Ordiano-Flores *et al*. 2011).

*Calculo con base al consumo nacional promedio de 180 g de pescado a la semana para una persona adulta (CONAPESCA, 2011).

En cuanto al CMSP, se encontró que la especie con el mayor potencial de transferencia mercurio a la población humana es *R. velezi*; sin embargo, un adulto (70 kg) puede consumir hasta 5.8 kg a la semana sin representar un riesgo a la salud (Tabla 9). En el caso de CMMP del cadmio, de igual manera *R. velezi* representa la especie con el mayor potencial de transferencia, pero una persona adulta (70 kg) puede consumir hasta 29 kg al mes sin representar un riesgo a la salud (Tabla 10). Un consumo más alto y continuo puede tener efectos negativos a la salud humana.

Tabla 9. Valores del consumo máximo a la semana por persona (CMSP) de Hg en grupos de la población mexicana por consumo de músculo de algunas especies de rayas. g= gramos.

Especie	**CMSP (g)**		
	Hombre (70 kg)	**Mujer (60 kg)**	**Niño (16 kg)**
R. productos	5833	5000	653
R. velezi	1842	1579	206
G. marmorata	2059	1765	231

Tabla 10. Valores del consumo máximo a la semana por persona (CMMP) de Cd en grupos de la población mexicana por consumo de músculo de algunas especies de rayas. g= gramos.

Especie	**CMSP (g)**		
	Hombre (70 kg)	**Mujer (60 kg)**	**Niño (16 kg)**
R. productos	43750	37500	10000
R. velezi	29167	25000	6667
G. marmorata	58333	50000	13333

VIII. DISCUSIÓN

Debido a los incidentes documentados en Japón e Irak, que resultaron en severos efectos tóxicos y teratogénicos en las personas, se ha generado una preocupación mundial sobre el consumo de Hg (Olivero-Verbel y Johnson-Restrepo, 2002; Booth y Zeller, 2005). De ahí, la importancia de estudios que sirvan para conocer los niveles de mercurio en especies de consumo humano. En el caso de los peces batoideos, estos son susceptibles a bioacumular metales pesados, debido a que son organismos de lento crecimiento y tiempo de vida largo, llegando a vivir en el caso de *R. productus* hasta 16 años, por tanto, pueden acumular algunos elementos potencialmente tóxicos por periodos largos (Downton-Hoffmann, 2001; Escobar-Sánchez *et al*. 2013; Horvat *et al*. 2014).

VIII.1. Bioacumulación de mercurio

En este estudio, las tres especies de rayas analizadas estuvieron por debajo del límite establecido por las normas Internacionales y la NOM-242-SS1 (2009) para consumo humano de 1.0 µg g^{-1} p.h. Estos resultados coinciden con estudios realizados en varias especies de batoideos en el Golfo de California y la costa occidental de Baja California Sur, en donde todas presentaron niveles seguros para el consumo humano (Gutiérrez-Mejía *et al*. 2009; Escobar-Sánchez *et al*. 2013; Patrón-Gómez, 2013; Ruelas-Inzunza *et al*. 2013).

De acuerdo a García-Hernández *et al*. (2007), los organismos bentónicos tienen un gran riesgo de ingerir metilmercurio directamente de los sedimentos, ya que una parte importante del ciclo del mercurio ocurre en los sedimentos. Además, estos organismos en su mayoría habitan áreas costeras, donde pueden encontrarse expuestos a la contaminación de zonas urbanizadas. (Patrón-Gómez, 2013). De acuerdo a lo anterior, Storelli *et al*. (2002) mencionan que las altas concentraciones de mercurio total encontradas en tres especies de peces cartilaginosos del Mar Mediterráneo: el pez *chimaera monstrosa* (3.14 µg g^{-1} p.h.), la raya eléctrica *Torpedo nobiliana* (2.42 µg g^{-1} p.h.) y la raya *Myliobatis Aquila* (0.83 µg g^{-1} p.h.), pueden ser resultado del aporte antropogénico que contamina significativamente el Mar

Mediterráneo, así como de las altas tasas de metilación en las aguas profundas o la presencia de fuentes naturales de este elemento. Por su parte, Horvat *et al*. (2014) mencionan que el mercurio presente en el Golfo de Triste, una de las zona más contaminada de mercurio como consecuencia de la actividad minera pasada del mar Mediterráneo, parece ser menos biodisponible para su captación en la cadena alimentaria, debido a que los altos niveles de mercurio encontrados en el sedimento no se reflejaron proporcionalmente en las rayas bentónicas del área, con las concentraciones más altas en la raya pelágica *Dasyatis violácea* respecto a las especies bentónicas *Pteromylaeus bovinus* y *Myliobatis Aquila*, de quienes se esperaban los niveles más altos por estar expuestas a los altos niveles de mercurio del sedimento. Además sugieren de acuerdo a sus análisis de transferencia trófica, una baja bioacumulación para las especies que se alimentan del bentos y mayor bioacumulación para especies que se alimentan de especies pelágicas.

Hosseini *et al.* (2013) mencionan que *Epinephelus diacanthus* es un pez bentónico no migratorio del río Arvand en el noroeste del Golfo Pérsico, y con altas concentraciones de mercurio, debido a que se alimenta de organismos bentónicos, por lo que recibe mercurio asociado a los sedimentos. Sin embargo, Baja California Sur es considerada una zona relativamente prístina, sin contaminación, por lo que los elementos presentes son de origen natural, principalmente provenientes de las aguas oceánicas (Escobar-Sánchez, *et al.* 2011; Barrera-García *et al*. 2012), además, no se han realizado trabajos en el área de estudio ni en zonas cercanas sobre las concentraciones de mercurio en el sedimento. Así mismo, *R. productus* es una especie que se caracteriza por no realizar grandes migraciones, ya que solo hace pequeños movimientos de la zona de reproducción (bahías, estuarios, etc.) al océano (Farrugia *et al*. (2011), por lo que difícilmente obtendrían contaminantes de zonas más alejadas y urbanizadas. En el caso de *R. velezi* y *G. marmorata,* no se cuenta con información sobre sus patrones de movimiento.

Por su parte, Escobar-Sánchez *et al*. (2013) mencionan que las especies de niveles tróficos altos como los tiburones, generalmente presentan altas concentraciones de Hg, debido a la biomagnificación en la cadena trófica, y que en el caso de los batoideos, los valores de mercurio total usualmente están por debajo del

límite seguro para consumo humano. Además, los peces batoideos están considerados en niveles inferiores con respecto a los tiburones como especies depredadoras a niveles intermedios (De la Rosa-Meza *et al*. 2013), por lo que no bioacumulan elementos potencialmente tóxico al mismo nivel que los depredadores topes.

VIII.2. Bioacumulación de selenio

El selenio es un elemento esencial, que ha sido poco estudiado en elasmobranquios, a pesar de que puede llegar a ser tóxico para los organismos cuando se presenta en la dieta a concentraciones mayores a los niveles requeridos para la nutrición, siendo capaz de producir daños severos en los tejidos, así como inducir el cáncer y efectos teratogénicos (Mackay, 2006).

Los niveles de selenio fueron notablemente mayores en la raya *R. productus* capturadas en el AGC, en comparación de *R. velezi* y *G. marmorata* capturadas en PL en la costa occidental de Baja California Sur; sin embargo, las tres especies analizadas se encontraron dentro del límite seguro para consumo humano.

Valores similares a los encontrados para *R. productus* fueron reportados por García-Hernández *et al*. (2001) para el delta del Río Colorado y el AGC, en donde encontraron una concentración en sedimento de 0.6 a 5.0 µg g^{-1} p.s., valores que exceden la línea base para suelos occidentales (<1.4 µg g^{-1} p.s.), mientras que en biota (peces, cangrejos, etc.) obtuvieron valores de 0.5 a 18.3 µg g^{-1} p.s. Además, el contenido de selenio en este estudio en *R. productus* es más alto que el observado en estudios realizados en otras áreas geográficas, como en la costa occidental de Baja California Sur (0.11 – 1.63 µg g^{-1} en tiburón martillo *Sphyrna zygaena*, y 0.02 – 0.20 µg g^{-1} p.h. en tiburón azul *P. glauca*, Escobar-Sánchez *et al*., 2010, 2011), los cuales a su vez son concentraciones similares a las reportadas para *R. velezi* y *G. marmorata* en el presente estudio.

Shumilin *et al*. (2002), indican que el selenio es un elemento natural proveniente de formaciones cretácicas a lo largo del Río Colorado. Debido a su alta solubilidad, se encuentra a lo largo del recorrido del Río Colorado, y se acumula en

los sedimentos y biota de la cuenca baja del río y su delta. Además, este elemento, tiene la tendencia de enriquecerse en el material sedimentario de la parte suroeste del AGC, donde se encuentra la zona principal de sedimentación del sistema, así como en sedimentos a lo largo de toda la costa oriental de la península de Baja California. Por lo tanto, los altos niveles de selenio encontrados en *R. productus* pueden ser el resultado de la resuspensión de material sedimentario en el extremo norte del Golfo de California (Gutiérrez-Galindo, *et al*., 1999), además, al ser estas especies bentónicas, se encuentran expuestos a ingerir selenio directamente de los sedimentos.

VIII.3. Bioacumulación de cadmio

Se ha reportado que el cadmio es raramente distribuido uniformemente en los tejidos del cuerpo de los peces y se bioacumula en órganos particulares (Annabi *et al*. 2013). El cadmio ha sido relacionado con altas concentraciones en moluscos bivalvos; mientras que los crustáceos generalmente contienen bajas concentraciones, al igual que en tejido muscular de peces, aves y mamíferos marinos; además, el cadmio tiende a acumularse preferentemente en el tejido de los órganos como el hígado y riñón, y en menor grado en tejido muscular (Frazier, 1979; Neff, 2002 Toth *et al*. 2012; Annabi *et al*. 2013; Omedo *et al*. 2013).

En el presente estudio, las concentraciones de cadmio encontradas en el tejido muscular de las tres especies de rayas fueron bajos, y en su mayoría (79.8%) por debajo del límite de detección del método (LDM), así como dentro del límite máximo de 0.5 µg g^{-1} p.h. para consumo humano establecido por la NOM-242-SS1 (2009). Situación similar encontraron Barrera-García *et al*. (2013), quienes reportaron para el tiburón azul *Prionace glauca* una concentración promedio de cadmio de 0.2 ± 0.12 µg g^{-1} p.h., y en más del 50% de las muestras que analizaron estuvieron por debajo del LDM. Así mismo, Núñez-Nogueira (2005), reportó que en el tiburón *Rhizoprionodon terraenovae,* el hígado es el órgano principal de almacenamiento de cadmio, seguido del cerebro y las branquias, mientras que el tejido muscular presento las concentraciones más bajas de cadmio.

VIII.4. Relación entre la talla y la concentración de mercurio, selenio y cadmio

La bioacumulación con la talla (edad) es congruente con una baja capacidad de regulación, con la asimilación mayor que la excreción. Típicamente los organismos jóvenes presentan niveles más bajos de mercurio que los adultos, porque el mercurio incrementa conforme aumenta el tamaño (Penedo de Pinho *et al*. 2002). Los adultos tiene tasas metabólicas más bajas que los juveniles, por lo tanto, les toma más tiempo metabolizar metales, lo que resulta en concentraciones más altas en organismos mayores, mientras que los juveniles tienen tasas metabólicas más altas resultando en una dilución por crecimiento. Además, los organismos más grandes pueden alimentarse de presas más grandes con una mayor proporción del elemento por su longevidad (Penedo de Pinho *et al*. 2002; Gutiérrez-Mejía *et al*. 2009). Esta tendencia ha sido reportada en varios estudios, entre ellos con mercurio para la raya *R. steindachneri* ($r=0.79$, $p<0.05$) en el AGC (Gutiérrez-Mejía *et al.* 2009), así como para los tiburones *Isurus oxyrinchus* ($rs=0.52$, $p=0.02$), *Sphyrna zygaena* ($rs=0.55$, $p=0.01$) y *Carcharhinus falciformis* ($rs=0.67$, $p=0.01$) en el costa occidental de Baja California Sur y Golfo de California (Maz-Courrau *et al*. 2011), entre otros.

A partir de esta información se esperaría una relación entre la longitud y la bioacumulación de los elementos presentes en las rayas de este estudio; Sin embargo, solo se encontró una relación significativa con la bioacumulación de mercurio en la raya *R. productus*, y el resto fueron relaciones no significativas tanto con mercurio, selenio y cadmio, además de dos correlaciones inversas (*R. productus* con Cd, *R. velezi* con Se). Esto podría ser debido al tamaño de muestra y del estrecho intervalo de tallas representado para las rayas del presente estudio (ver Tabla 2), dado que *R. productus* presenta tallas que van desde 20 a 150 cm de LT, *R. velezi* de 30 a 90 de AD y *G. marmorata* de 20 a 150 de AD (Ramírez-Amaro, 2011). Del mismo modo, Escobar-Sánchez *et al*. (2013), encontraron una correlación positiva no significativa entre la concentración del mercurio total con la talla, en el musculo e hígado de la raya *Rhinoptera steindachneri,* y sugieren que la falta de significancia puede ser producto de la falta de un tamaño de muestra mayor que pudiese evidenciar alguna tendencia más consistente en la relación de la

concentración del mercurio total con la talla de los organismos. De acuerdo a Penedo de Pinho *et al*. (2002) la falta de significancia que encontraron en el tiburón *Mustelus norrisi* en Brasil es debido al limitado rango de edad de la muestra y que la correlación negativa es resultado de dilución por crecimiento.

Núñez-Nogueira *et al*. (1998), mencionan que los mecanismos de desintoxicación son inversamente proporcional a la talla, basado en el estudio de la bioacumulación de mercurio en el tiburón *Rhizoprionodon terraenovae* en el Golfo de México, en el cual existió una correlación inversa en el hígado, y que este decremento en la cantidad del metal, conforme aumenta de tamaño el animal, podría implicar que con el paso del tiempo los organismos tendrían mecanismos más eficientes de eliminación o bien se incrementa la síntesis de metalotioneina (MT), proteína que actúa en la unión de metales como el cadmio, cobre, mercurio y zinc, y es sintetizada con la presencia o incremento de alguno de los elementos metálicos con los que interacciona, considerándola como una proteína homeostática para metales esenciales y eliminadora de los que no presentan dicha esencialidad (Montaser *et al*. 2010; Mieiro *et al*. 2011).

Branco *et al*. (2007), observaron una relación significativa en la concentración de mercurio total y metilmercurio con la talla en el tiburón azul *Prionace glauca* y el pez espada *Xiphias gladius* capturados en el océano Atlántico, y mencionan que la acumulación de mercurio con la edad (talla) es explicado por el hecho de que el metilmercurio, que constituye la mayor proporción de mercurio en el músculo, se une fuertemente a grupos tiol de las proteínas cuyo contenido aumenta con la edad.

Horvat *et al*. (2014) encontraron que para la raya *Pteromylaeus bovinus* en el norte del mar Adriático, los niveles de mercurio total en el hígado están altamente correlacionados con la talla; mientras que en el músculo el aumento es menos pronunciado, especialmente después de que el mercurio total alcanza valores de 1 $\mu g\ g^{-1}$. Aparentemente a cierto nivel de mercurio acumulado, el mecanismo de desmetilación se induce y el suministro de MonoMetil-Hg a los órganos como el músculo se reduce.

VIII.5. Relación de la concentración de mercurio, selenio y cadmio con respecto al sexo de los organismos

En el presente estudio, el sexo no influyó en la bioacumulación de los elementos analizados en las tres especies de rayas, lo cual ya ha sido observado en otros estudios, como el realizado por Escobar-Sánchez, *et al*. (2013), quienes no detectaron diferencias significativas en la concentración de mercurio por sexo en la raya *Rhinoptera steindachneri,* y sugieren que tanto hembras como machos están en la misma área, alimentándose de las mismas presas.

Del mismo modo, Núñez-Nogueira *et al*. (1998), indican que en el caso de algunos tiburones, el sexo no influye posiblemente debido a las características conductuales o etológicas desarrolladas y compartidas por ambos sexos. Esto implicaría que tanto machos y hembras tienen los mismos hábitos alimenticios y rutas migratorias, ya que se encuentran con las mismas fuentes de elementos. En la raya *R. productus,* los componentes dentro de la dieta son los mismos para ambos sexos, camarones *Trachypenaeus fuscina* y *Sicyonia spp*., (Valenzuela-Quiñonez, 2009), los mismo ocurre en la raya *R. velezi* la cual consume al pez *Pronotogrammus multifasciatus* (Simental-Anguiano, 2013), proporcionándoles una concentración de elementos similar para ambos sexos, aunque no hay reportes en la literatura sobre los niveles de elementos potencialmente tóxicos en estas presas; mientras que para *G. marmorata* no se han realizado estudios de ecología trófica.

Pethybridge *et al*. (2010) mencionan que las hembras en la mayoría de las especies presentan valores más altos de mercurio que los machos; sin embargo, los machos que son de tallas similares tiene niveles de mercurio mayores. Las hembras de los tiburones demersales tienen altas tasas de crecimiento y son más grandes (a veces más del 40%) que los machos, mostrando dimorfismo sexual. Esto indica que aunque los machos son pequeños, probablemente tendrán una edad similar o mayor que las hembras más grandes. Las diferencias en los niveles de mercurio entre hembras y machos pueden ser causados por factores como los requerimientos energéticos, la condición de maduración, la deposición de mercurio y la transferencia a los huevos y fetos. En este estudio no se observaron dichas diferencias, pero

debido al bajo número de machos y hembras de cada especie pudo influir en el resultado obtenido.

VIII.6. Proporción Molar (PM)- Mercurio:Selenio (Hg:Se)

La medición de la cantidad de mercurio presente en el ambiente o en las fuentes de alimentos, puede proporcionar un reflejo inadecuado del potencial de riesgo a la salud si no se consideran también los efectos protectores de selenio (Raymond y Ralston, 2004). La relación Hg-Se es ampliamente reconocida y ha sido confirmada en estudios de laboratorio en varias especies de mamíferos, aves y peces (Chen *et al*., 2001; Raymond y Ralston, 2004). Para que el selenio pueda neutralizar la toxicidad del mercurio, la proporción debe ser 1:1, ya que concentraciones mayores de selenio también pueden ser peligrosas para el organismo (Raymond y Ralston, 2004).

La relación Hg-Se para las rayas de este estudio no presentó dicha proporcionalidad. Como ya se mencionó anteriormente, las concentraciones de selenio fueron mayores en las rayas *R. productus* y *R. velezi*, tendencia que ya ha sido reportado en otras especies marinas (Ordiano-Flores *et al*. 2012). Escobar-Sánchez *et al*. (2010) encontraron que para el tiburón martillo *Sphyrna zygaena* de la costa occidental de Baja California Sur, la proporción molar no fue equitativa, ya que la bioacumulación de selenio fue mayor que la de mercurio. Kaneko *et al*. (2007) encontraron en 15 especies de peces pelágicos analizados en Hawaii, en casi todos, el selenio estaba en exceso molar sobre el mercurio.

Así mismo, al tener una mayor bioacumulación de selenio que mercurio, estas especies podría estar obteniendo suficiente selenio para sus necesidades fisiológicas y para la desintoxicación de mercurio (Escobar-Sánchez, 2010), sin embargo, se debe considerar que el selenio puede llegar a ser tóxico para los organismos cuando se presenta a concentraciones elevadas (>4 µg g^{-1} peso seco en Skorupa, 1998), aunque en elasmobranquios no se tiene reportado toxicidad por selenio, pero para comprobar algún efecto toxico en las especies analizadas en el presente trabajo se necesita de más análisis en otros órganos.

De acuerdo a Belzile *et al*. (2006) las altas concentraciones de selenio pueden forzar una asimilación preferencial de este elemento sobre el mercurio, a través de una adsorción competitiva por los sitios de unión. El selenio también pueden restringir la solubilidad y disponibilidad de Hg para los organismos acuáticos o reducir la metilación de este metal en los lagos. Raymond y Ralston (2004) mencionan que debido a la interacción de unión entre estos dos elementos, al parecer el selenio tiene un efecto sobre la biodisponibilidad de mercurio, tanto biológica como en el ambiente.

Caso contrario ocurrió para la raya *G. marmorata,* en donde la proporcionalidad fue ligeramente mayor hacia el mercurio; sin embargo, debido a que las concentraciones de mercurio encontradas fueron bajas con respecto al límite máximo para consumo humano, no hay efecto por toxicidad.

VIII.7. Evaluación toxicológica

La principal fuente de elementos traza en el humano es a través de la comida. Los alimentos provenientes del mar son importantes en la dieta humana alrededor del mundo, ya que representan una de las principales fuentes de proteína; sin embargo, pueden acumular elementos, incluyendo aquellos potencialmente tóxicos (Plessi *et al*. 2001). Dicha exposición a elementos potencialmente tóxicos puede representar un riesgo para la salud, es por ello que se requiere de una evaluación toxicológica, para determinar los niveles de ingesta de pescado que pueden ser consumidos sin restringir innecesariamente el consumo de este alimento nutritivo (Maycock y Benford, 2007).

En este estudio, ninguna de las especies de rayas analizadas sobrepasa el valor de referencia de la ingesta semanal y/o mensual tolerable permisible para mercurio y cadmio establecidas como seguras por el comité mixto FAO/OMS de expertos en aditivos alimentarios. A pesar de ello, se necesita de más información sobre el consumo de peces batoideos por parte de la población humana (frecuencia, cantidad, etc.), principalmente en la comunidades pesqueras donde el consumo de

este recurso alimenticio es más frecuente (Escobar-Sánchez *et al*. 2013) para así tener una idea más acertada del riesgo a la salud que representan estos organismos.

El consumo de pescado es bajo (26 g persona^{-1} día^{-1}) en el territorio mexicano, y el riesgo de exposición a altas concentraciones de mercurio a través del consumo de peces batoideos no es alto (Escobar-Sánchez *et al*. 2013); sin embargo, los sectores susceptibles de la población como las comunidades costeras que tienen acceso limitado a otras fuentes de proteína, y en especial niños y mujeres embarazadas deben ser monitoreadas, dado que el mercurio orgánico (metilmercurio) puede a travesar la barrera placentaria y puede concentrarse el tejido graso del cerebro del embrión (García-Hernández *et al*. 2007). Además, el riesgo de intoxicación depende de otros factores que influyen en la actividad del tóxico una vez ingerido, como la forma química en la que se encuentra el metal, edad de la persona que lo ingiere, estado nutricional, resistencia inmunológica, estado de salud, condición física de la persona, entre otros, que permitirán que el individuo resista o no la ingestión de un elemento que represente cierto riesgo en determinada concentración (Nuñez *et al*. 1998).

En la costa oriental del Golfo de California, Escobar-Sánchez *et al*. (2013) reportaron que de las rayas *Mobula thurstoni*, *M. japanica, M. munkiana* y *Rhinoptera steindachneri*, esta última es la especie con el potencial más alto de transferencia de mercurio a la población humana y que a pesar de ello, un adulto (70 kg) puede consumir cerca de 1 kg a la semana sin representar un riesgo a la salud.

Nuñez-Nogeira *et al*. (1998) indicaron que para el tiburón *R. terraenovae* del Golfo de México, se necesitaría consumir 280 g/día y hacerlo periódicamente para que se presente algún síntoma de intoxicación por mercurio.

En el caso del presente estudio, se encontró que un hombre adulto (70 kg) puede consumir a la semana más de 1.5 kg de carne de cada de una de las especies analizadas sin representar un riesgo a la salud humana por intoxicación de mercurio. Así mismo, se puede consumir hasta 7 kg de carne a la semana de cada una de las especies de estudio, sin riesgos de intoxicación por cadmio.

IX. CONCLUSIONES

Las concentraciones de mercurio, selenio y cadmio para las tres especies de rayas analizadas están dentro del límite seguro para consumo humano. Los valores de selenio fueron considerablemente mayores en el AGC con respecto a la costa occidental de Baja California Sur.

La correlación entre la talla y la concentración de los elementos solo fue positiva significativa para *R. productus* con mercurio, pero no para *R. velezi* y *G. marmorata* ni para selenio y cadmio, lo cual puede ser evidencia de los mecanismos de desintoxicación que posee cada especie.

No existen diferencias significativas entre sexos en la concentración de los elementos, y debido a que la mayoría de los elementos traza son adquiridos a través del alimento, se infiere que tanto machos y hembras tienen los mismos hábitos alimenticios y rutas migratorias, por lo que se encuentran con las mismas fuentes de elementos.

En la proporción molar Hg:Se, la tendencia hacia el selenio fue considerablemente mayor en *R. productos* y *R. velezi* , por lo que estas especies presentan suficiente selenio para la desintoxicación de mercurio. En *G. marmorata* la tendencia hacia el mercurio fue mayor; sin embargo, no hay efecto por toxicidad debido a que las concentraciones de mercurio fueron bajas con respecto al límite máximo para consumo humano.

Ninguna de las especies de rayas sobrepasa el valor de referencia de la ingesta semanal y/o mensual tolerable permisible para mercurio y cadmio, sin embargo, se necesita de más información sobre el consumo de peces batoideos, principalmente en la comunidades pesqueras para así tener una idea más acertada del riesgo a la salud que representan estos organismos.

X. RECOMENDACIONES

- Debido a que varios autores sugieren que hay una relación entre la bioacumulación con la talla (edad), se recomienda tener una mayor representatividad de las diferentes tallas.
- Se recomienda medir los niveles de cada elemento en diferentes órganos y tejido, para evidenciar los posibles órganos blancos de cada elemento por especie.
- Se recomienda realizar análisis de biomagnificación para determinar que presas y en qué grado le aportan los elementos potencialmente tóxicos al depredador, ya que entender la transferencia trófica de contaminantes ambientales a los depredadores es importante para evaluar la influencia de estos contaminantes en el ecosistema y en la vida humana.
- Se recomienda utilizar de manera conjunta el análisis de los niveles de mercurio con el análisis de isotopos estables ($\delta^{15}N$), ya que diversos autores han demostrado que es un medio para estimar la biomagnificación en las redes alimentarias marinas.

XI. BIBLIOGRAFÍA

ACAAN. 1999. Plan de acción Regional de América del Norte sobre el mercurio. *II, versión preliminar para consulta pública*. 75 p.

Adams, D. H. y R. H. McMichael. 1999. Mercury levels in four species of sharks from the Atlantic coast of Florida*. Fishery Bulletin*. 97: 372-379.

Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR). 2003. Toxicological profile for selenium. Atlanta, GA: U.S. *Department of Health and Human Services, Public Health Service*. 418p.

Alvarez-Borrego, S., 1983. Gulf of California. In: Ketchum, B.H.e.s (Ed.), Ecosystem of the world 26: estuaries and enclosed seas. Elsiever, Amsterdam.

Álvarez-Borrego, S., B.P. Flores-Báez y L. Galindo-Bect. 1975. Hidrología del Alto Golfo de California II. Condiciones durante invierno, primavera y verano. *Ciencias Marinas*. 2: 21-36.

Amiard, J. C., C. Amiard-Triquet, S. Barka, J. Pellerin y P. S. Rainbow. 2006. Metallothioneins in aquatic invertebrates: Their role in metal detoxification and their use as biomarkers. *Aquatic Toxicology*. 76: 160-202.

Annabi, A., K. Said y I. Messaoudi. 2013. Cadmium: Bioaccumulation, Histopathology and Detoxifying Mechanisms in Fish. *American Journal of Research Communication*. 1(4): 60-79.

Belzile, N., Y. Chen, J. M. Gunn, J. Tong, Y. Alarie, T. Delonchamp y C. Lang. 2006. The effect of selenium on mercury assimilation by freshwater organisms. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 63: 1-10.

Branco, V., C. Vale, J. Canário y M. N. Dos Santos. 2007. Mercury and selenium in blue shark (Prionace glauca, L. 1758) and swordfish (Xiphias gladius, L. 1758) from two areas of the Atlantic Ocean. *Environmental Pollution*. 150: 373-380.

Barrera-García, A., T. O'Hara, F. Galván-Magaña, L. C. Méndez-Rodríguez, J. Margaret-Castellini y T. Zenteno-Savín. 2012. Oxidative stress indicators and

trace elements in the blue shark (*Prionace glauca*) off the east coast of the Mexican Pacific Ocean. *Comparative Biochemistry and Physiology*. 156: 59-66.

Booth, S. y D. Zeller. 2005. Mercury, food webs, and marine mammals: implications of diet and climate change for human health. *Environmental Health Perspectives*. 113(5): 521-526.

Cartamil, D., O. Santana-Morales, M. Escobedo-Olvera, D. Kacev, L. Castillo-Geniz, J. B. Graham, R. D. Rubin y O. Sosa-Nishizaki. 2011. The artisanal elasmobranch fishery of the Pacific coast of Baja California, Mexico. *Fisheries Research*. 108:393-403.

Chen, W., N. Belzile y J. M. Gunn. 2001. Antagonistic effect of selenium on mercury assimilation by fish populations near Sudbury metal smelters? *Limnology and Oceanography*. 46 (7): 1814-1818.

Clifton, J, C, 2007. Exposición al mercurio y salud pública. *Clínicas Pediátricas de Norteamerica.* 54: 237-269.

CONAPESCA. 2011. Anuario Estadístico de Acuacultura y Pesca. Capitulo IV. Comercialización y Consumo. En: www.conapesca.sagarpa.gob.mx.

De la Rosa-Meza, K., O. Sosa-Nishizaki y H. De la Cueva-Salcedo. 2013. Hábitos alimentarios de la guitarra *Rhinobatos glaucostigma* (Elasmobranchii, Batoidea) en el sureste del golfo de California. *Ciencias Marinas*. 39(3): 277-290.

Díaz-Arredondo, M. A. y S. A. Guzmán-Del-Proo. 1995. Hábitos alimentarios de la langosta roja (*Panulirus interruptus*, Randall, 1840) en Bahía Tortugas, Baja California Sur. *Ciencias Marinas*. 21(4): 439-462.

Downton-Hoffmann, C. A. 2007. Biología del pez guitarra *Rhinobatos productus* (Ayres, 1856), en Baja California Sur, México. *Tesis de Doctorado*. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas. La Paz, BCS, México. 194pp.

Durazo, R., G. Gaxiola-Castro, B. Lavaniegos, R. Castro-Valdez, J. Gómez-Valdés y Jr A Da S. Mascarenhas. 2005. Oceanographic conditions west of the Baja California Coast. 2002-2003: A weak El Niño and subarctic water enhancement. *Ciencias Marinas*. 31(3): 537-552.

EPA (Environmental Protection Agency). (2000). Method 823-B-00-007. Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use In Fish Advisories. Volume 1: *Fish Sampling and Analysis.*

Escobar-Sanchez, O. 2010. Bioacumulación y biomagnificación de mercurio y selenio en peces pelágicos mayores de la costa occidental de Baja California Sur, México. *Tesis de Doctorado*. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas. La Paz, BCS, México. 121p.

Escobar-Sánchez, O., F. Galvan-Magaña y R. Rosíles-Martínez. 2010. Mercury and selenium bioaccumulation in the smooth hammerhead shark, *Sphyrna zygaena* Linnaeus, from the Mexican Pacific Ocean. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 84(4):488–491.

Escobar-Sánchez, O., F. Galván-Magaña y R. Rosíles-Martínez. 2011. Biomagnification of mercury and selenium in blue shark *Prionace glauca* from the Pacific Ocean off Mexico. *Biological Trace Element Research*. 144: 550-559.

Escobar-Sánchez, O., J. Ruelas-Inzunza, J. C. Patrón-Gómez y D. Corro-Espinosa. 2013. Mercury levels in myliobatid stingray (Batoidea) from the Gulf of California: tissue distribution and health risk assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*. 186 (3): 1931-1937.

Farrugia, T. J., M. Espinoza y C. G. Lowe. 2011. Abundance, habitat use and movement patterns of the shovelnose guitarfish (*Rhinobatos productus*) in a restored southern California estuary. *Marine and Freshwater Research*. 62: 648-657.

Frazier, J. M. 1979. Bioaccumulation of cadmium in marine organisms. *Environmental Health Perspectives*. 28: 75-79.

Frías-Espericueta, M. G., J. I. Osuna-López, G. Izaguirre-Fierro, M. Aguilar-Juárez y D. Voltolina. 2010. Cadmio y plomo en organismos de importancia comercial de la zona costera de Sinaloa, México: 20 años de estudio. *Oceánides*. 25(2): 121-134.

García-Hernández, J., K. A. King, A. L. Velasco, E. Shumillin, M. A. Mora y E. P. Glenn. 2001. Selenium, selected inorganic elements, and organochlorine pesticides in bottom material and biota from the Colorado River delta. *Journal of Arid Environments*. 49: 65-89.

García-Hernández, J., L. Cadena-Cárdenas, M. Betancourt-Lozano, L. M. García-De la Parra, L. García-Rico y F. Márquez-Farías. Total mercury content found in edible tissues of top predator fish from the Gulf of California, Mexico. Toxicological & Environmental Chemistry. 89(3): 507-522.

García-Hernández, J., C. Valdés- casillas, L. Cadena-Cárdenas, S. Romero-Hernández, S. Silva-Mendizábal, G. González-Pérez, G. N. Leyva-García y D. Aguilera-Márquez. 2011. Humedales artificiales como un método viable para el tratamiento de drenes agrícolas. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*. 1: 97-111.

Gray, J. S. 2002. Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. *Marine Pollution Bulletin*. 45: 46-52.

Guentzel, J. L., E. Portilla, K. M. Keith y E. O. Keith. 2007. Mercury transport and bioaccumulation in riverbank communities of the Alvarado Lagoon System, Veracruz State, Mexico. *Science of the Total Environment*. 388: 316-324.

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

Gutíerrez-Mejía, E., M. L. Lares y O. Sosa-Nishizaki. 2009. Mercury and arsenic in muscle and liver of the golden cownose ray, *Rhinoptera steindachneri,* Evermann and Jenkins, 1891, from the upper Gulf of California, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 83: 230-234.

Guzmán-García, X. 2001. Toxicocinética de cadmio y daño histopatológico en ostión *Crassostrea virginica* en condiciones de ayuno y alimentación. *Tesis de maestría*. Universidad Autónoma Metropolitana. México, D.F. 65 p.

Health Canada, Human health risk assessment of mercury in fish and health benefits of fish consumption, Bureau of Chemical Safety Food Directorate Health Products and Food Branch, Ottawa, 2007. En http://www.hc-sc.gc.ca/fn-an/pubs/mercur/merc_fish_poisson-eng.php#share

Hemingway, G. T. 1979. A description of the California current ecosystem by factor analysis. CALCOFI. 20: 164-177.

Horvat, M., N. Degenek, L. Lipej, J. S. Tratnik y J. Faganeli. 2014. Trophic transfer and accumulation of mercury in ray species in coastal waters affected by historic mercury mining (Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). Environmental Science and Pollution Research. 1-14.

Hurtado-Banda, R., A. Gomez-Alvarez, J. F. Márquez-Farías, M. Cordoba-Figueroa, G. Navarro-García y L. A. Medina-Juárez. 2012. Total mercury in liver and muscle tissue of two coastal sharks from the northwest of Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*.

JECFA (2011). 73th report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. *WHO technical report series*, no. 960.

Kaneko, J. J. y N. V. C. Ralston. 2007. Selenium and mercury in pelagic fish in the central north Pacific near Hawaii. *Biological Trace Element Research*. 119: 242-254.

Lacerda, L. D., H. H. M. Paraquetti, R. V. Marins, C. E. Rezende, I. R. Zalmon, M. P. Gomes y V. Farias. 2000. Mercury content in shark species from the south-eastern Brazilian coast. *Revista Brasileira de Biología*. 60(4): 571-576.

MacKay, W. C. 2006. Selenium Concentrations in the Tissues of Fish from the Upper McLeod and Upper Smoky River Systems. *Alberta Environmental Farm Plan*. 39 p.

Maycock B. J. y D. J. Benford. 2007. Risk assessment of dietary exposure to methylmercury in fish in the UK. *Human & Experimental Toxicology*. 26: 185-190.

Madeddu, R. 2005. Estudio de la influencia del cadmio sobre el medioambiente y el organismo humano: perspectivas experimentales, epidemiológicas y morfofuncionales en el hombre y en los animales de experimentación. *Tesis de Doctorado*. Universidad de Granada. España. 118 p.

Mancera-Rodríguez, N. J. y R. Álvarez-León. 2006. Estado del conocimiento de las concentraciones de mercurio y otros metales pesados en peces dulceacuícolas de Colombia. *Acta Biológica Colombiana*. 11(1): 3-23.

Manjarrez-Paba, G., I. Castro-Angulo y L. Utria Padilla. 2008. Bioacumulación de cadmio en ostras de la Bahía de Cartagena. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín.* 7(13): 11-20.

Maz-Courrau, A., C. López-Vera, F. Galván-Magaña, O. Escobar-Sánchez, R. Rosíles-Martínez y A. Sanjuan-Muñoz. 2011. Bioaccumulaion and Biomagnification of Total Mercury in Four Exploited Shark Species in the Baja California Peninsula, Mexico. *Environmental Contamination and Toxicology*. 1: 1-10.

Mieiro, C. L., L. Bervoets, S. Joosen, R. Blust, A. C. Duarte, M. E. Pereira y M. Pacheco. 2011. Metallothioneins failed to reflect mercury external levels of exposure and bioaccumulation in marine fish – Considerations on tissue and species specific responses. *Chemosphere*. 85: 114-121.

Montaser M., M. Mahfouz, S. A. M. El-Shazly, G. H. Abdel-Rahman y S. Bakry. 2010. Toxicity of Heavy Metals on Fish at Jeddah Coast KSA: Metallothionein expression as a biomarker and histopathological study on liver and gills. *World Journal of Fish and Marine Sciences*. 2(3): 174-185.

Nam, D., D. H. Adams, E. A. Reyier y N. Basu. 2011. Mercury and selenium levels in lemon sharks (*Negaprion brevirostris*) in relation to a harmful red tide event. *Environmental Monitoring and Assessment*. 176: 549-559.

Neff, J. M. 2002. Bioacumulation in marine organisms: Effect of contaminants from oil well produced water. USA. *Elservier*. 452 pp.

Nielsen E., J. C. Larsen y O. Ladefoged. 2006. Risk assessment of contaminant intake from traditional Greenland food items. 1 ed. Danish Veterinary and Food Adminstration. 180p.

Núñez-Nogueira, G., J. B. Ordoñez y M. R. Rosiles-Martínez. 1998. Concentración y distribución de mercurio en tejidos del cazón (*Rhizoprionodon terraenovae*) del Golfo de México. *Vet. Mex*. 29: 15-20.

Núnez-Nogueira, G. 2005. Concentration of essential and non-essential metals in two shark species commonly caught in mexican (Gulf of Mexico) coastline, p. 451-474. En: A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.). Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias, *2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. De México, Instituto Nacional de Ecología.* 696 p.

Olivero-Verbel, J. y B. Johnson-restrepo. 2002. El lado gris de la minería del oro: la contaminación con mercurio en el norte de Colombia. Ed. Universitaria. 112 p.

Ordiano-Flores, A., F. Galvan-Magaña y R. Rosiles-Martínez. 2011. Bioaccumulation of mercury in muscle tissue of yellowfin tuna, *Thunnus albacares*, of the eastern Pacific Ocean. *Biological Trace Element Research*. 144: 606-620.

Parizek J., I. Ostadalova. 1967. The protective effect of small amounts of selenite in sublimate intoxication. *Experiential*. 23(2):142–3.

Patrón-Gómez, J. C. 2013. Biomagnificación y distribución de mercurio en batoideos capturados en el noroeste de México. *Tesis profesional*. Instituto Tecnológico de Mazatlán. México. 59 pp.

Penedo de Pinho, A., J. R. Davée Guimarães, A. S. Martins, P. A. S. Costa, G. Olavo y J. Valentin. 2002. Total Mercury in Muscle Tissue of Five Shark Species from Brazilian Offshore Waters: Effects of Feeding Habit, Sex, and Length. *Environmental Research*. 89: 250-258.

Pethybridge, H. R. 2010. Ecology and physiology of deepwater chondrichthyans off southeast Australia: mercury, stable isotope and lipid analysis. *Tesis de Doctorado*. Griffith University, Australia. 220p.

Pethybridge, H. R., D. Cossa y E. C. V. Butler. 2010. Mercury in 16 demersal sharks from southeast Australia: Biotic and abiotic sources of variation and consumer health implications. *Marine Environmental Research*. 69: 18-26.

Plessi, D. Bertelli y A. Monzani. 2001. Mercury and Selenium content in selected seafood. *Journal of Food Composition and Analysis*. 14: 461-467.

Ramírez, A. V. 2008. Intoxicación ocupacional por mercurio. *Anales de la Facultad de Medicina*. 69(1): 46-51.

Ramírez-Amaro, S. R. 2011. Caracterización de la pesquería artesanal de elasmobranquios en la cosa occidental de Baja California Sur, México. *Tesis de Maestría*. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas. La Paz, BCS, México. 82p.

Raymond, L. J. y N. Ralston. 2004. Mercury: selenium interactions and health implications. *Seychelles Medical and Dental Journal*. 7(1): 72-77.

Rentería-Cano, M. E., L. Sánchez-Velasco, E. Shumilin, M. F. Lavín y J. Gómez-Gutiérrez. Major and trace elements in zooplankton from the northern Gulf of California during summer. *Biological Trace Element Research*. 142: 848-864.

Rivera, M. J. 2004. Captura de tiburones pelágicos en la costa occidental de Baja California Sur y su relación con cambios ambientales. *Tesis de Maestría.* Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas. La Paz, BCS, México. 121p.

Ruelas-Inzunza, J., O. Escobar-Sánchez, J. Patrón-Gómez, X. Moreno-Sánchez, A. Murillo-Olmeda, M. spanopoulos-Hernández y D. Corro-Espinosa. 2013. Mercury in muscle and liver of ten ray species from Northwest Mexico. *Marine Pollution Bulletin*. 77(1-2): 434-436.

Sakulsak, N. 2012. Metallothionein: An Overview on its Metal Homeostatic Regulation in Mammals. *International Journal of Morphology*. 30(3): 1007-1012.

Salazar-Lugo, R., A. León y M. Lemus. 2009. Efecto del cadmio y de la temperatura sobre el conteo de células sanguíneas del pez dulceacuícola *Colossoma macropomum*. *Revista Científica*. 19(1): 7-14.

Simental-Anguiano, M. R. 2013. Ecología trófica de *Raja velezi* (chirichigno, 1973), en la costa occidental de Baja California Sur, México. *Tesis de Maestría*. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas. La Paz, BCS, México. 68 pp.

Shultz, C. D. y B. M. Ito. 1979. Mercury and selenium in blue marlin, *Makaira nigricans*, from the Hawaiian islands. *Fishery Bulletin*. 76(4): 872-879.

Shumilin, E. N., J. D. Carriquiry, V. F. Camacho-Ibar, D. Sapozhnikov, S. Kalmykov, A. Sánchez, S. Aguíñiga-García y Y. A. Sapozhnikov. 2002. Spatial and vertical distributions of elements in sediments of the Colorado River delta and Upper Gulf of California. *Marine Chemistry*. 79: 113-131.

Skorupa, J. P., Morman, S. P. & Sefchick-Edwards, J.S. (1996). Guidelines for interpreting selenium exposures of biota associated with nonmarine aquatic habitats. U.S. Fish and Wildlife Service, preparado por: The National Irrigation Water Quality Program. Sacramento, CA. 74 pp. En: García-Hernández, J., K. A. King, A. L. Velasco, E. Shumillin, M. A. Mora y E. P. Glenn. 2001. Selenium, selected inorganic elements, and organochlorine pesticides in bottom material and biota from the Colorado River delta. *Journal of Arid Environments*. 49: 65-89.

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

Storelli, M. M., R. Giacominelli-Stuffler y G. O. Marcotrigiano. 2002. Total and methylmercury residues in cartilaginous fish from Mediterranean Sea. Marine Pollution Bulletin. 44: 1354-1358.

Timmons, M. y R. N. Bray. 1997. Age, growth, and sexual maturity of shovelnose guitarfish, *Rhinobatos productus* (Ayres). *Fishery Bulletin*. 95(2): 349-359

Toman, R., J. Golian, B. Siska, P. Massanty, N. Lukac y M. Adamkovicova. 2009. Cadmiun and selenium in animal tissue and their interactions after an experimental administration to rats. *Slovak Journal of Animal Science*. 1: 115-118.

Valavanidis, A. y T. Vlachogianni. 2010. Metal Pollution in Ecosystems: Ecotoxicology Studies and Risk Assessment in the Marine Environment. *Science advances on Environment, Toxicology & Ecotoxicology Issues*.

Valenzuela-Quiñonez, F. 2009. Hábitos alimenticios del pez guitarra *Rhinobatos productus* en el alto Golfo de California. *Tesis de maestría*. Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste. 82 pp.

Yamashita, Y., Y. Omura y E. Okazaki. 2005. Total mercury and methylmercury levels in commercially important fishes in Japan. *Fisheries Science*. 71: 1029-1035.

Zwolak, I. y H. Zaporowska. 2012. Selenium interactions and toxicity: a review. *Cell Biology and Toxicology*. 28: 31-46.

XII. ANEXOS

Anexo 1. TIS de Hg (µg g^{-1} $semana^{-1}$) en grupos de la población mexicana por consumo de musculo de algunas especies de rayas.

Especie	Hg (µg g^{-1} p.h.)	Hombre (70 Kg)	Mujer (60 Kg)	Niño (16 Kg)	Adulto* (70 Kg)
R. productus	0.06	0.21	0.25	0.37	0.23
R. velezi	0.19	0.65	0.79	1.18	0.73
G. marmorata	0.17	0.58	0.71	1.06	0.65

Calculo con base al consumo de pescado recomendado a la semana en cada uno de los grupos de la población de acuerdo a la Comisión Nacional de Consumo de Productos Pesqueros en México (100 g para niños, 250 g para mujeres embarazadas, y 240g para adultos por semana) (COMEPESCA, 2005 en Ordiano-Flores *et al*. 2011).

*Calculo con base al consumo nacional promedio de 180 g de pescado a la semana para una persona adulta (CONAPESCA, 2011).

Anexo 2. TIM de Cd (µg g^{-1} $semana^{-1}$) en grupos de la población mexicana por consumo de musculo de algunas especies de rayas.

Especie	Cd (µg g^{-1} p.h.)	Hombre (70 Kg)	Mujer (60 Kg)	Niño (16 Kg)	Adulto* (70 Kg)
R. productus	0.04	0.55	0.67	1	0.48
R. velezi	0.06	0.82	1	1.50	0.72
G. marmorata	0.03	0.41	0.50	0.75	0.36

Calculo con base al consumo de pescado recomendado a la semana en cada uno de los grupos de la población de acuerdo a la Comisión Nacional de Consumo de Productos Pesqueros en México (100 g para niños, 250 g para mujeres embarazadas, y 240 g para adultos por semana) (COMEPESCA, 2005 en Ordiano-Flores *et al*. 2011).

*Calculo con base al consumo nacional promedio de 180 g de pescado a la semana para una persona adulta (CONAPESCA, 2011).