



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE CIENCIAS MARINAS



METALES Y NO METALES EN LA RAYA
Pseudobatos Buthi* Y EL TIBURÓN *Mustelus
***Henlei* EN LA COSTA OCCIDENTAL DEL**
GOLFO DE CALIFORNIA, MÉXICO.

TESIS

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

PRESENTA

Daniela Isabel Agundez Guerrero

La Paz, B.C.S., MAYO DE 2023

DEDICATORIA

A mi familia, papá y mamá: gracias por la independencia que me han dado desde el inicio de mi amor por la biología marina y siempre alentarme a seguir, a pesar, de que significaría estar a distancia. Gracias por brindarme apoyo incondicional desde el día uno, por dejarme volar y acompañarme en el camino.

A mi hermano Hugo.

A Abner, Álvaro y Abdiel.

A Jack, Luna, Mylo y Neo.

No hay distancias cuando se tiene un motivo – Jane Austen

AGRADECIMIENTO

Al Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas (CICIMAR) y al Instituto Politécnico Nacional (IPN), por ampliar mis conocimientos, ser parte de mi formación académica y darme las bases para obtener el grado de maestra en ciencias marinas.

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) y a la Beca de Estímulo Institucional de Formación de Investigadores (BEIFI), por el apoyo económico que brinda a estudiantes para continuar la formación académica.

A mi directora, la Dra. Alejandra Piñón Gimete, por su apoyo y asesoramiento durante los dos años de maestría. Gracias por ser mi soporte académico y estar atenta de mí, tanto en lo profesional como en lo personal.

A mi co-directora, la Dra. Laura Arreola Mendoza, por ser parte importante de mi tema de investigación en el posgrado, por recibirme en una estancia para realizar parte importante de mi tesis.

Al Dr. Felipe Galván Magaña, por hacerme parte del proyecto de tiburones y rayas, por apoyarme desde el inicio del posgrado y ser tan atento, por asesorarme cada que necesitaba de su ayuda, estar al pendiente de mi formación académica y por las pláticas que siempre surgían.

Al Dr. Arturo Tripp, por apoyarme en la parte más importante de los resultados, por estar pendiente de mí, salvarme de las veces que pude arruinarlo con el material de laboratorio y ser tan atento y amable.

A la Dra. Ana Judith Marmolejo, por ser parte de mi comité, gracias por apoyarme en el proceso del posgrado, estar al pendiente de mis resultados, asistir a cada reunión de avance y asesorarme con mi tema de investigación.

A la Dra. Katherin Soto, por apoyarnos en el trabajo de campo y la obtención de muestras, que sin los pescadores y ella no tendríamos muestras para analizar.

Al Centro Interdisciplinario de Investigación y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo (CIEMAD-IPN), por brindarme sus instalaciones para realizar la estancia

de investigación del posgrado y a la Dra. Pamela Zavala, que sin su ayuda no tendríamos los resultados.

A la familia disfuncional, que sin ellos no hubieran llegado a mi vida dos de las personas más importantes que aparecieron durante la maestría. A mi gemela Clara y a mi hermana mayor Mariana, gracias por su gran apoyo, por estar al pendiente de mí, por las fiestas de Clara, las chelas, las risas y las salidas con chismecito. ¡Porque la vida nos vuelva a juntar en algún momento!

A mi compañero de laboratorio y de pedas, Felix Pintueles por hacer la estancia tan amena y divertida. Por todos los paseos, por el apoyo que me ha brindado a lo largo del último año, los chismecitos que nunca faltan y las fiestas que sin Leo y Felix no serían lo mismo.

A mis grandiosos roomies, que ahora puedo llamarlos amigos, Brenda, Gabo y Valeria, gracias por llegar inesperadamente y ser parte tan importante de mi vida. Gracias por su apoyo, paciencia, consejos, por las pláticas, por las noches tan largas de juego y hacer tan divertidos mis días y noches; y gracias Val por traer a Chencho.

A Marine, por ser parte de mi vida, ser mi amiga y mi incondicional para cada momento que nos hemos necesitado.

A Grace, prima la estancia en La paz no hubiera sido lo mismo sin ti, te agradezco el ser mi persona vitamina y estar en todo momento.

A mis compañeros, los chicos del laboratorio, amigos y personas que fueron parte de esta aventura, les agradezco enormemente a todos por ser parte de mi vida y el apoyo tan grande que han sido.

Nuevamente a mi familia, que su gran apoyo a sido clave para mis logros y metas académicas, profesionales y personales. Gracias infinitas por todo.

Por último, a La paz, por hacerme sentir como en casa, por darme mucha paz mental y personal, al mar y a los tiburones que han sido una inspiración. Agradezco por cada momento inolvidable, las fiestas, la playa y los infinitos recuerdos.

ÍNDICE GENERAL

GLOSARIO	ix
GLOSARIO DE ABREVIATURAS	xi
RESUMEN	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
3. PLANTEAMIENTO DEL PROMBLEMA	7
4. HIPÓTESIS	8
5. OBJETIVOS	8
5.1 OBJETIVO GENERAL	8
5.2 OBJETIVOS PARTICULARES	8
6. MATERIAL Y MÉTODOS	9
6.1 ÁREA DE ESTUDIO	9
6.2 TRABAJO DE CAMPO	10
6.3 TRABAJO DE LABORATORIO	10
6.3.1 Homogenización de las muestras	11
6.3.2 Digestión de las muestras	11
6.3.3 Determinación por espectrofotometría de absorción atómica con generador de hidruros.....	12
6.3.3.1 Validación de los métodos	12
6.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICOS	13
6.5 EVALUACIÓN DE RIESGOS PARA LA SALUD HUMANA	13
6.5.1 Ingesta estimada semanal / mensual (TIS / TIM)	13
6.5.2 Proporción molar Hg:Se	14
6.5.3 Valor de beneficio para la salud del selenio (Se-HBV)	14
7. RESULTADOS	14
7.1 EVALUACIÓN DE RIESGO PARA LA SALUD HUMANA	25
7.1.1 Tasa de Ingesta Semanal / Mensual (TIS / TIM)	25
7.2 PROPORCIÓN MOLAR – MERCURIO:SELENIO (Hg:Se)	27

7.3 VALOR DE BENEFICIO PARA LA SALUD DEL SELENIO (SE-HBV).....	27
8. DISCUSIÓN	27
8.1 EVALUACIÓN DE RIESGO PARA LA SALUD HUMANA	29
9. CONCLUSIÓN.....	31
10. LITERATURA CITADA	33

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Área de estudio en la costa occidental del Golfo de California: Coloradito, Santa Rosalía y San Bruno.....	10
Figura 2. Concentración de metales y no metales del tiburón <i>Mustelus henlei</i> (n= 71) y la raya <i>Pseudobatos buthi</i> (n= 65). (A) Promedio de las concentraciones de Cd, Pb y Se. (B) Promedio de las concentraciones del Hg. El mercurio se presenta por separado debido a las bajas concentraciones que se encontraron.	18
Figura 3. Concentración de metales y no metales entre sexos para la especie <i>Pseudobatos buthi</i> y <i>Mustelus henlei</i> . (A) Promedio de las concentraciones de Cd, Pb y Se de <i>P. buthi</i> . (B) Promedio de las concentraciones de Hg en <i>P. buthi</i> . (C) Promedio de las concentraciones de Cd, Pb y Se de <i>M. henlei</i> . (D) Promedio de las concentraciones de Hg en <i>M. henlei</i>	20
Figura 4. Concentración de metales y no metales entre tejidos para la especie <i>Pseudobatos buthi</i> y <i>Mustelus henlei</i> . (A) Promedio de las concentraciones de Cd, Pb y Se de <i>P. buthi</i> . (B) Promedio de las concentraciones de Hg en <i>P. buthi</i> . (C) Promedio de las concentraciones de Cd, Pb y Se de <i>M. henlei</i> . (D) Promedio de las concentraciones de Hg en <i>M. henlei</i>	22
Figura 5. Concentración de metales y no metales entre localidades para la especie <i>Pseudobatos buthi</i> y <i>Mustelus henlei</i> . (A) Promedio de las concentraciones de Cd, Pb y Se de <i>P. buthi</i> . (B) Promedio de las concentraciones de Hg en <i>P. buthi</i> . (C) Promedio de las concentraciones de Cd, Pb y Se entre localidades de <i>M. henlei</i> . (D) Promedio de las concentraciones de Hg en <i>M. henlei</i>	24

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Concentraciones de metales y no metales para para *Mustelus henlei* y *Pseudobatos buthi* en tejido muscular y hepático. DE= desviación estándar, EE= error estándar, p.h.= peso húmedo, p.s.= peso seco..... 16

Tabla 2. Valores de la evaluación al riesgo de la salud humana. CP= cantidad de pescado, S= semanal, M= mensual CM= concentración de metal, PC= peso corporal, TIS= tasa de ingesta semanal, TIM= tasa de ingesta mensual, ESTP= entrada semanal tolerable permisible, EMTP= entrada mensual tolerable permisible, CMSP= consumo máximo semanal por persona de Hg, CMMP= consumo máximo mensual por persona de Cd..... 26

GLOSARIO

Cadmio: Elemento químico de número atómico 48, masa atómica 112.40 y símbolo Cd; es un metal del grupo de los elementos de transición, de color blanco plateado, maleable, parecido al estaño, altamente tóxico.

Concentración: Proporción de contaminante presente en un medio generalmente expresado en unidades de masa como micro o nanogramos, fraccionando a una unidad de masa mayor como gramos o kilos (ng g^{-1} , $\mu\text{g k}^{-1}$).

Elemento antagonista: Es un elemento que contrarresta los efectos de otro. Es aquella situación en que la exposición a dos productos químicos juntos tendrá menor efecto que la suma sencilla de sus efectos por separado.

Elementos esenciales: Son elementos necesarios para el correcto funcionamiento fisiológico de los organismos.

Elementos no esenciales: Los elementos traza no esenciales dada su persistencia ante los procesos de biodegradación y su capacidad de sinergia con otros elementos, se vuelven más tóxicos.

Elementos potencialmente tóxicos: Son aquellos cuya concentración en el ambiente puede causar daños en la salud de las personas. Los términos metales pesados y metales tóxicos se usan como sinónimos, pero sólo algunos de ellos pertenecen a ambos grupos.

Mercurio: Elemento químico de número atómico 80, masa atómica 200.59 y símbolo Hg; es un metal líquido a temperatura ordinaria, de color blanco plateado, brillante y denso, que se encuentra en la naturaleza en estado puro o combinado con plata.

Metal: La capacidad de conducir el calor y una resistencia eléctrica que es directamente proporcional a la temperatura, la maleabilidad, la ductilidad e incluso el brillo.

Metal pesado: Es el término genérico para los elementos metálicos que tienen un peso atómico superior a 40.04. Son elementos químicos con un peso específico 5 veces superior al del agua que es 1 a 4°C.

No metal: Son elementos que se caracterizan por no ser buenos conductores del calor, ni de la electricidad. Sus propiedades son muy distintas a las de los metales y son poco abundantes.

Plomo: Elemento químico de número atómico 82, masa atómica 207.19 y símbolo Pb; es un metal sólido de color gris azulado, blando, maleable, dúctil, de elevada densidad y mal conductor de la electricidad.

Selenio: Elemento químico de número atómico 34, masa atómica 78.96 y símbolo Se; es un no metal, considerado un elemento semimetálico sólido de color gris brillante, de características parecidas a las del azufre, que se emplea en instalaciones eléctricas por ser buen conductor de la electricidad.

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

µg: Microgramos

Cd: Cadmio

CM: Concentración de Metal

CMSP: Consumo Máximo Semanal por Persona

CMMP: Consumo Máximo Mensual por Persona

CP: Cantidad de Pescado

ESTP: Entrada Semanal Tolerable Permisible

EMTP: Entrada Mensual Tolerable Permisible

Hg: Mercurio

Pb: Plomo

PC: Peso Corporal

Se: Selenio

Se-HBV: Valor de Beneficio para la Salud del Selenio

TIS: Tasa de Ingesta Semanal

TIM: Tasa de Ingesta Mensual

RESUMEN

El ambiente marino es influenciado por metales que son peligrosos dada su toxicidad, bioacumulación y persistencia; por lo que impactan la biota y la salud humana. La raya *Pseudobatos buthi* y el tiburón *Mustelus henlei*, son especies de interés pesquero en el Golfo de California, las cuales son de consumo humano. El objetivo es determinar las concentraciones de metales y no metales presentes en tejido muscular y hepático de *P. buthi* y *M. henlei* para evaluar el riesgo de la salud humana en la costa occidental del Golfo de California, México. Las muestras de ambos tejidos se recolectaron en Santa Rosalía, San Bruno y Coloradito de 2014 a 2021; posteriormente se separaron por especie, sexo, tejido y localidad. Se determinó el peso húmedo, liofilizaron y molieron para su posterior análisis. Las concentraciones de metales y no metales (Cd, Pb, Hg y Se) fueron medidas mediante espectrofotometría de absorción atómica por generación de hidruros y flama. Se analizaron 65 muestras de *P. buthi* (33 de músculo y 32 de hígado); y para *M. henlei* 71 muestras (37 de músculo y 34 de hígado). Se obtuvo la concentración (en mg kg^{-1}) promedio en músculo e hígado de Cd (0.36 ± 0.24 y 4.2 ± 3.05), Pb (2.88 ± 1.4 y 1.45 ± 0.79), Hg (0.04 ± 0.03 y 0.03 ± 0.01) y Se (1.02 ± 0.79 y 3.58 ± 1.1), respectivamente para *P. buthi* y de Cd (0.55 ± 0.55 y 18.18 ± 25.5), Pb (5.40 ± 5.6 y 1.34 ± 0.6), Hg (0.06 ± 0.1 y 0.05 ± 0.1) y Se (1.82 ± 1.6 y 1.8 ± 1.3), respectivamente, para *M. henlei*. Se observó que el Pb está por arriba de los límites máximos permisibles para consumo humano (1 mg kg^{-1}), mientras que el Hg estuvo en el límite para los límites de detección (0.5 mg kg^{-1}). Se utilizó Kruskal-Wallis y U Mann-Whitney para determinar si hay diferencias significativas entre las concentraciones de metales y no metales entre especies, sexo, tejido y localidad. Se realizó la Estimación de Riesgo para la salud humana mediante la estimación de la Tasa de Ingesta Semanal (TIS) y Mensual (TIM). Ninguna de las especies sobrepasa el valor establecido de ingesta semanal y/o mensual tolerable permisible, por lo tanto, la evaluación del riesgo a la salud humana considera el consumo seguro de la raya *Pseudobatos buthi* y el tiburón *Mustelus henlei*.

Palabras clave: NOM, elasmobranquios, efectos tóxicos, riesgo-salud.

ABSTRACT

The marine environment is influenced by metals that are hazardous due to their toxicity, bioaccumulation and persistence, and therefore impact biota and human health. The ray *Pseudobatos buthi* and the shark *Mustelus henlei* are species of fishery interest in the Gulf of California, which are consumed by humans. The objective is to determine the concentrations of metals and non-metals present in muscle and liver tissue of *P. buthi* and *M. henlei* to assess the risk to human health in the western coast of the Gulf of California, Mexico. Samples of both tissues were collected in Santa Rosalia, San Bruno, and Coloradito from 2014 to 2021; they were then separated by species, sex, tissue, and locality. Wet weight was determined, freeze-dried and ground for subsequent analysis. The concentrations of metals and non-metals (Cd, Pb, Hg and Se) were measured by atomic absorption spectrophotometry by hydride and flame generation. 65 samples were analyzed for *P. buthi* (33 from muscle and 32 from liver); and for *M. henlei* 71 samples (37 from muscle and 34 from liver). The average concentration (in mg kg⁻¹) in muscle and liver of Cd (0.36±0.24 and 4.2±3.05), Pb (2.88±1.4 and 1.45±0.79), Hg (0.04±0.03 and 0.03±0.01) and Se (1.02±0.79 and 3.58±1.1), respectively for *P. buthi* and of Cd (0.55±0.55 and 18.18±25.5), Pb (5.40±5.6 and 1.34±0.6), Hg (0.06±0.1 and 0.05±0.1) and Se (1.82±1.6 and 1.8±1.3), respectively, for *M. henlei*. Pb was observed to be above the maximum permissible limits for human consumption (0.5 mg kg⁻¹), while Hg was at the limit for detection limits (1 mg kg⁻¹). Kruskal-Wallis and Mann-Whitney U were used to determine if there are significant differences between the concentrations of metals and non-metals between species, sex, tissue and locality. Human Health Risk Estimation was performed by estimating the Weekly Intake Rate (RIW) and Monthly Intake Rate (RIM). None of the species exceeded the established permissible tolerable weekly and/or monthly intake value, therefore, the human health risk assessment considers the safe consumption of the stingray *Pseudobatos buthi* and the shark *Mustelus henlei*.
Key words: NOM, elasmobranchs, toxic effects, health-risk.

1. Introducción

En el ambiente marino ocurren diferentes tipos de contaminación, lo cual se ha convertido en un problema mundial debido a los crecientes niveles de sustancias tóxicas y sus impactos en la biota y la salud humana (Pancaldi, 2020). La contaminación marina se ha definido por Štirn (1981) y Clark (1986) siendo la "introducción por el hombre directa o indirectamente, de sustancias o energía en el medio marino (incluidos los estuarios) que provoca efectos nocivos como daños a los recursos vivos, riesgos para la salud humana, el entorpecimiento de las actividades marinas, incluida la pesca, el deterioro de la calidad para el uso del agua de mar y la reducción de los servicios" (Sezgin *et al.*, 2017). Se conoce que, durante años, los ecosistemas marinos han sido vulnerables a las influencias de las cargas de metales producidas por diversas actividades humanas (Alves, *et al.*, 2016), Tales como industria, incineración, agricultura, acuicultura y minería aportan elementos tóxicos a los ecosistemas costeros (Páez-Osuna *et al.*, 2017). Aunque estas sustancias también pueden llegar de forma natural como resultado de procesos biogeoquímicos, como erosión, desgaste de rocas, erupciones volcánicas y ventilas hidrotermales.

Los metales son particularmente peligrosos cuando se encuentran en altas concentraciones (Luoma *et al.*, 1983). La acumulación de estos elementos es preocupante especialmente en los organismos (Kehring *et al.*, 2015). Éstos constituyen una seria amenaza para los seres vivos y los ecosistemas, debido a su toxicidad, persistencia en el ambiente y capacidad de bioacumularse (Wang *et al.*, 2013). El aporte antropogénico es considerado la principal causa de contaminación ambiental por la liberación de metales pesados y metaloides a la atmósfera (Kim & Zoh, 2012). En general, la expresión "Metales pesados" se utiliza cuando hay connotaciones de toxicidad (Ansari *et al.*, 2004). El Mercurio (Hg), Cadmio (Cd), Plomo (Pb), Arsénico (As) son algunos de los elementos más estudiados por su potencial toxicidad y los efectos que pueden provocar en los organismos (Kemper *et al.*, 1994; Shoham-Frider *et al.*, 2016).

Uno de los grupos de mayor interés está posicionado como depredadores de alto nivel trófico (Cartamil *et al.*, 2011) en la trama alimentaria, se considera que los tiburones son altamente susceptibles a la bioacumulación/biomagnificación de metales tóxicos del medio marino y son una ruta potencial de exposición al humano a través del consumo (Lara *et al.*, 2020). Entre los principales depredadores está incluido el mayor grupo de peces cartilagosos, la subclase Elasmobranchii, se divide en batoideos (mantas y rayas) y Selachimorpha (tiburones) (Compagno *et al.*, 2005). Alrededor del mundo se han realizado diversos estudios con los depredadores tope y la exposición de metales (Adams 1999; Lacerda *et al.*, 2000; Newman *et al.*, 2011; Bergés *et al.*, 2015; McKinney *et al.*, 2016; Adel *et al.*, 2017; Endo *et al.*, 2017; Lara *et al.*, 2020).

Los estudios de contaminación por elementos potencialmente tóxicos han aumentado en la región del Golfo de California y Pacífico Mexicano, principalmente en especies de importancia pesquera y asociado a la evaluación del riesgo a la salud humana (Escobar *et al.*, 2010; Maz *et al.*, 2012; Barrera *et al.*, 2012; Bergés *et al.*, 2015; Terrazas *et al.*, 2016; Murillo *et al.*, 2018; Pancaldi, *et al.*, 2019; Pantoja, *et al.*, 2020; Piñón-Gimate *et al.*, 2020; Serviere-Zaragoza *et al.*, 2020; Lara *et al.*, 2021; Vega *et al.*, 2022).

Los tiburones constituyen un importante recurso pesquero en el mundo y en México (Domi *et al.*, 2005; Ramírez-Amaro *et al.*, 2013). Se conoce que, en México los elasmobranquios constituyen casi el 80% de los desembarques de la pesca artesanal y la gran mayoría se consume en el país (Bonfil, 1997; Ramírez-Amaro *et al.*, 2013).

En el presente estudio serán analizadas dos especies de importancia pesquera, el tiburón *Mustelus henlei* y la raya *Pseudobatos buthi* siendo especies que habitan áreas costeras en el occidente del Golfo de California, en zonas con gran impacto antropogénico. Por lo que se evaluaron diferentes campos pesqueros en la región de Santa Rosalía. Esta zona presenta influencia antropogénica, de una minería, cuyos procesos extractivos producen impurezas derivadas de las materias primas, así como emisiones provenientes de los procesos de producción; en esta zona,

también la movilización de los suelos, sedimentos y agua son fuentes antropogénicas de metales a los ecosistemas (Páez-Osuna *et al.*, 2017).

2. Antecedentes

Los metales y no metales se encuentran naturalmente en el medio marino. Estos elementos pueden clasificarse en dos grupos los esenciales y no esenciales, siendo los primeros los que se requieren para realizar actividades metabólicas vitales en los organismos, por ejemplo, el hierro, cobre, zinc, selenio (Soto-Jiménez, 2011). Asimismo, los elementos esenciales se convierten en tóxicos cuando se encuentran en elevadas concentraciones, por arriba de las que corresponden a las necesidades de los organismos, (Lemos *et al.*, 2013). En el caso del selenio (Se) es un elemento esencial para todos los organismos y se conoce que es cofactor de enzimas (Molina-García *et al.*, 2021). Éste puede ser incorporado a las selenoproteínas, las cuales incorporan específicamente selenocisteína en sus sitios activos y son los responsables de todas las funciones biológicas atribuídas al Se. Entre las principales selenoproteínas se encuentran el glutatión peroxidasa (GPx: principal antioxidante responsable de la protección de las células y tejidos contra el daño oxidativo), deiodinasas (su principal rol es la activación/inactivación de la hormona tiroidea), tiorredoxina reductasa (defiende a la mitocondria contra el daño oxidativo) (Muscatello, 2009); y la deficiencia del elemento, resulta en el aumento del riesgo de desarrollo de muchas enfermedades crónicas degenerativas; de igual manera, se sabe de la acción como agente protector contra la toxicidad del Hg ya que se forman complejos insolubles Hg-Se que son más fácilmente desechados (Sørmo *et al.*, 2011; Kehrig *et al.*, 2013), debido a la relación antagónica que existe entre estos elementos, la cual constituye un mecanismo eficiente para la desintoxicación del Hg en los organismos.

Algunos de los elementos no esenciales más estudiados por su potencial toxicidad y los efectos que pueden provocar en los organismos son algunos de los siguientes metales: mercurio (Hg), cadmio (Cd), plomo (Pb) y el metaloide: arsénico (As) (Kemper *et al.*, 1994; Shoham-Frider *et al.*, 2016). En el caso del Hg es un elemento que se encuentra de forma natural en el ambiente (Gupta, 2007), pudiendo existir

dos grupos generales: mercurio inorgánico y orgánico. Cuando se combina con el carbono (C) forma mercurio orgánico, como metilmercurio $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$, siendo la forma más tóxica del Hg, tiende a acumularse en los animales tope de las cadenas tróficas representando casi el 95% del mercurio encontrado en los tejidos (Campbell *et al.*, 2003). El Cd entra a las redes tróficas acuáticas a través del consumo directo del agua, alimento y la absorción a través de las superficies corporales, y su acumulación en los organismos varía con la intensidad, tiempo de exposición y biodisponibilidad del elemento (Raungsomboon & Wongrat, 2007). Por su parte, el plomo es una toxina ambiental ampliamente común, puede entrar en un cuerpo de agua a través de las aguas residuales industriales, transporte marítimo, deposición atmosférica y por procesos de fundición y minería (Páez-Osuna & Osuna-Martínez, 2015; Shumilin *et al.*, 2013). Este elemento propone un riesgo para el medio ambiente y para la salud humana a través del consumo de pescado contaminado (Çulha *et al.*, 2016).

Los organismos marinos pueden acumular los metales y no metales a través de las superficies corporal, respiratoria y digestiva (Ciesielski *et al.*, 2016). Los peces son una fuente de exposición importante del Hg, Se y Cd en humanos (Squadrone *et al.*, 2014), Este aumento en la concentración de los elementos se puede dar por medio de la bioacumulación que implica el aumento progresivo de la cantidad de una sustancia en los tejidos de un organismo debido a que la velocidad de absorción producto de todas las rutas de exposición (de la dieta, el transporte a través de las superficies respiratorias y la absorción dérmica), supera la capacidad para excretar dicha sustancia (Rand *et al.*, 1995). La ruta más importante de absorción de metales por parte de los tiburones es a través de su dieta (Mathews & Fisher, 2009) y, dependiendo de las presas consumidas, los metales pueden acumularse en niveles relativamente altos en sus tejidos (Storelli *et al.*, 2003). De igual manera, se puede presentar la biomagnificación que es el incremento de la concentración de metales y no metales a través de las tramas tróficas, lo que resulta en concentraciones más altas en los depredadores en comparación con sus presas (Gray, 2002; Tchounwou *et al.*, 2012).

Se conoce que la pesca de elasmobranquios es de gran importancia para la región occidental de la Península de Baja California y el Golfo de California (Ramírez-Amaro, 2011). Constituye casi el 80% de los desembarques de la pesca artesanal y la gran mayoría se consume en el país (Bonfil, 1997; Ramírez-Amaro *et al.*, 2013). Entre las familias más importantes se encuentra la familia Rhinobatidae, que representa el 72% en la producción regional de elasmobranquios (Ramírez-Amaro, 2011). La raya *Pseudobatos buthi* (Rutledge, 2019) habita regiones costeras poco profundas del Golfo de California y se encuentra hasta por lo menos dos metros de profundidad (Rutledge, 2019). Se alimenta de crustáceos, moluscos y en menor medida de teleósteos (Pérez-Durán, 2021). Asimismo, se conoce que es capturada y consumida en la región. El tiburón *Mustelus henlei* (Gill, 1863), de la familia Triakidae, es un tiburón costero abundante, habita en bahías cerradas y poco profundas cuya composición del sustrato puede ser tanto arenosa como fangosa (Compagno, 2005). Se alimenta de invertebrados bentónicos especialmente crustáceos, también de moluscos, poliquetos, peces óseos pequeños y huevos de peces (Compagno *et al.*, 1995). Se ubica en los niveles intermedios de las tramas tróficas y realiza migraciones cortas con cierto grado de fidelidad a los sitios (Campos *et al.*, 2009). Se encuentra a profundidades de hasta 281 m (Weigmann, 2016) y también es pescado comercialmente en el Golfo de California para consumo humano. La captura anual promedio de tiburones en el Golfo de California es de 12,643 t, de las cuales las especies del Género *Mustelus* (*M. lunulatus*, *M. californicus* y *M. henlei*) constituyen el 79.6% de las capturas con alrededor de 10,063 t y principalmente están representadas, por el cazón pardo *M. henlei*, con más del 60% en las capturas (Márquez-Farías, 2000).

Los estudios que se han llevado a cabo sobre las concentraciones de metales en elasmobranquios han sido limitados a ciertas áreas y especies de importancia comercial (Pérez-Jiménez & Sosa-Nishizaki, 2008; Bizzarro *et al.*, 2009; Smith *et al.*, 2009). En épocas recientes se han incrementado las investigaciones con el enfoque hacia el riesgo de la salud humana a lo largo del Golfo de California (Escobar *et al.*, 2010; Maz *et al.*, 2012; Barrera *et al.*, 2012; Bergés *et al.*, 2015; Terrazas *et al.*, 2016; Gil *et al.*, 2017; Martínez *et al.*, 2017; Murillo *et al.*, 2018;

Pancaldi, *et al.*, 2019; Pantoja *et al.*, 2020; Medina-Morales *et al.*, 2020; Lara *et al.*, 2020, 2021; Pancaldi *et al.*, 2021; Vega *et al.*, 2022; Baró *et al.*, 2022, 2023). Se tienen estudios de toxicidad por metales en recursos pesqueros que son consumidos por el humano en la región del Golfo de California. Estos son tales como Gil-Manrique *et al.*, (2017), que evaluaron el cadmio (Cd) y el plomo (Pb) en el hígado y músculo de peces demersales (*Chanos chanos*, *Mugil curema*, *Mugil cephalus*, *Diapterus peruvianus*, *Pomadasys macracanthus*, *Eugerres axillaris*, *Cathorops fuerthii*, *Centropomus robalito*, *Cynoscion xanthulus*, *Euthynnus affinis*, *Caranx caninus*, *Ariopsis seemanni*), en el estado de Sinaloa; observando que el hígado tiene una mayor acumulación debido a sus funciones biológicas (como lo son las metabólicas y desintoxicantes). Los autores evaluaron el riesgo para la salud humana mediante el índice de riesgo (HI) y el cociente de riesgo (HQ) diario considerando que el Cd y el Pb son nocivos para la salud humana. Se obtuvo que el plomo (Pb) tuvo concentraciones más altas que el Cd; sin embargo, los autores concluyeron que basados en la estimación de riesgo que las especies se podían consumir sin ningún riesgo a la salud humana. Piñón-Gimate *et al.*, (2020), evaluaron el cobre (Cu), plomo (Pb) y cadmio (Cd) en el tejido muscular del pez escorpión roquero, *Scorpaena mystes*, en Santa Rosalía, B.C.S. Se evaluó el riesgo para la salud humana mediante el porcentaje de la ingesta semanal (Percentage of Weekly Intake- PWI) y la ingesta provisional tolerable semanal (Provisional Tolerable Weekly Intake-PTWI); además el cociente de riesgo diario (Hazardous Quotient-HQ). Se observó que el cobre (Cu) y plomo (Pb) tuvieron concentraciones más altas que el Cd, sin embargo, los índices demostraron que el consumo de *S. mystes* no representaba ningún riesgo para su consumo en la población adulta y juvenil; aunque para los niños se deben de tener en cuenta las proporciones sugeridas. Por el otro lado, Serviere-Zaragoza *et al.*, (2020), evaluaron el cadmio (Cd), plomo (Pb), cobre (Cu), zinc (Zn) y hierro (Fe) en hígado y músculo de tres peces (*Kyphosus vaigiensis*, *Stegastes rectifraenum* y *Balistes polylepis*) en dos sitios mineros en Santa Rosalía y Bahía La Paz. Los autores analizaron el riesgo hacia la salud humana mediante el cálculo de la ingesta semanal estimada (Estimated Daily Intake-EDI) y la ingesta diaria recomendada (Recommended Daily

Intake- RDI). Los resultados demostraron que el consumo de estas especies en los sitios estudiados no representaba un riesgo para el consumo humano. Medina-Morales *et al.*, (2020), calcularon niveles de mercurio (Hg) y selenio (Se) en el hígado y músculo de *M. henlei* en el Pacífico Norte. La evaluación de riesgo se llevó a cabo estimando el consumo máximo de peces por semana (Maximum Consumption of Fish per Week-MCFW), los resultados mostraron que el consumo de esta especie no representa ningún riesgo para la salud humana. Recientemente, Ariagna-Lara (2021) evaluó la bioacumulación y biomagnificación del mercurio (Hg), selenio (Se) y el cadmio (Cd) en tejido muscular e hígado de 3 tiburones (*Alopias pelagicus*, *Prionace glauca* y *Sphyrna zygaena*) en Bahía Tortugas, B.C.S. Así mismo, se evaluó la tasa de ingesta semanal (TIS) para el mercurio y la tasa de ingesta mensual (TIM) para el cadmio, los resultados mostraron que el consumo no representó un riesgo para la salud humana en el sitio estudiado.

Los estudios presentados anteriormente establecen que las concentraciones de metales en los recursos pesqueros se encuentran dentro de los límites permisibles para el consumo humano. Hasta el momento no se tienen registros de estudios realizados para las especies *Pseudobatos buthi* y *Mustelus henlei* en la región de Santa Rosalía y al ser especies de consumo humano, es importante conocer el riesgo hacia la salud humana y como consecuencia se desconoce si estas especies presentan concentraciones altas de metales que pueden ser tóxicas para el humano. Por lo tanto, se planteó para el presente estudio el objetivo de determinar la concentración de metales en el tejido muscular y hepático de la raya *Pseudobatos buthi* y el tiburón *Mustelus henlei* en la costa occidental del Golfo de California.

3. Planteamiento del problema

Santa Rosalía, San Bruno y Coloradito se encuentran en una zona pesquera cercana a una mina de extracción de cobre. Por lo que, los niveles de contaminación por metales y no metales en las costas influenciadas directamente por esta actividad son más elevados que en otras localidades. La minería conlleva un exceso de metales tóxicos tales como el mercurio (Hg), plomo (Pb) y cadmio (Cd), entre otros, teniendo como consecuencia la contaminación en el ambiente marino. En las

últimas décadas los estudios de acumulación de metales pesados en diferentes grupos de organismos se han incrementado. Debido a que las especies de alto nivel trófico, como las rayas y tiburones, son altamente susceptibles a los elementos potencialmente tóxicos del medio marino es de importancia continuar con estos estudios, además de que son una ruta potencial de exposición humana a través del consumo. Las capturas de la raya *Pseudobatos buthi* y el tiburón *Mustelus henlei* en la zona de Santa Rosalía representan gran parte de la pesca para consumo regional. Aun cuando se han incrementado los estudios de metales potencialmente tóxicos, todavía hay mucha información que se desconoce, por lo que se deben de estudiar especies de valor comercial, con el fin de monitorear y evaluar el potencial riesgo para el consumo humano.

4. Hipótesis

Las especies *Pseudobatos buthi* y *Mustelus henlei*, en las localidades de la zona occidental del Golfo de California, presentarán concentraciones elevadas de metales y no metales en sus tejidos por efecto del área de distribución y se estima un potencial riesgo hacia la salud humana por ser especies de consumo.

5. Objetivos

5.1 Objetivo general

Determinar las concentraciones de metales y no metales presentes en tejido muscular y hepático de dos especies de importancia pesquera (*P. buthi* y *M. henlei*) para evaluar el riesgo de la salud humana en la costa occidental del Golfo de California, México.

5.2 Objetivos particulares

- Determinar la concentración de mercurio, selenio, cadmio y plomo en los tejidos de las especies (*Pseudobatos buthi* y *Mustelus henlei*) y comprobar si se encuentra dentro de los límites máximos permisibles de la NOM 242-SSA1, 2009.

- Comparar las concentraciones de metales y no metales entre las especies, sexos, tejidos y zonas de estudio.
- Conocer el riesgo para la salud humana aportando información para el consumo seguro de estas especies mediante la estimación de la tasa de ingesta semanal y mensual de los metales y no metales.

6. Material y métodos

6.1 Área de estudio

El Golfo de California es un mar marginal que se localiza entre la Península de Baja California y la costa occidental de México. Es considerado una cuenca semicerrada debido a que se encuentra en gran parte rodeado por elevaciones topográficas y su única conexión al océano abierto es en su extremo sur, además se localiza en una zona transicional templado tropical, resultando así en un conjunto de características atmosféricas, oceanográficas y ecológicas únicas (Bizzarro *et al.*, 2007).

En la costa occidental del Golfo de California, en Baja California Sur, se encuentran tres localidades que son Santa Rosalía (27.3364 N y 112.268), San Bruno (27.1602 N y 112.1555 W) y Coloradito (28.2378 N y 112.8363 W) (Figura 1). Estas localidades se caracterizan por ser campos pesqueros importantes de la zona, en los cuales se descarga la pesca del día para consumo local, regional y de exportación (Ramírez-Amaro, 2011; Ramírez-Amaro *et al.*, 2013).

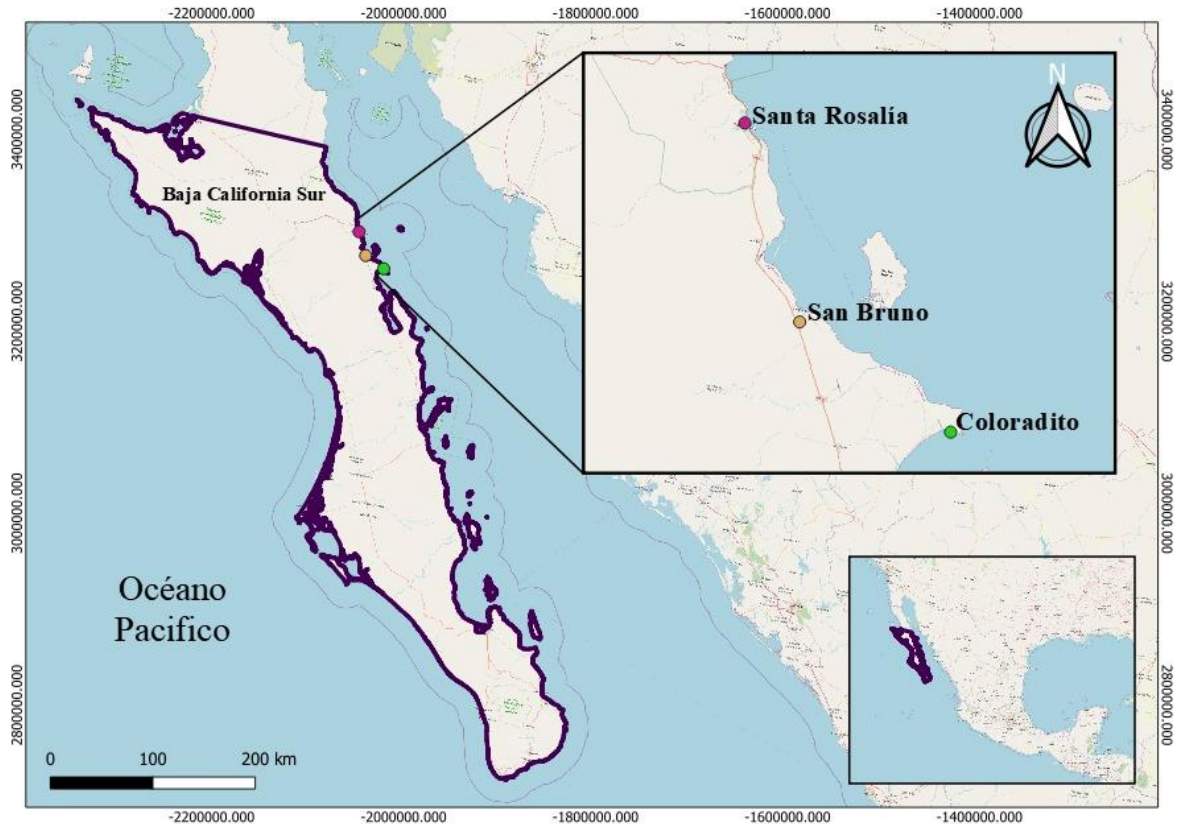


Figura 1. Área de estudio en la costa occidental del Golfo de California: Santa Rosalía, San Bruno y Coloradito.

6.2 Trabajo de campo

Las muestras de tejido de las especies *Pseudobatos buthi* y *Mustelus henlei* se recolectaron en los campos pesqueros mencionados. Se obtuvieron muestras de tejido muscular y hepático de *Pseudobatos buthi* (33 y 32, respectivamente) y para *Mustelus henlei* (37 y 34, respectivamente) con la finalidad de analizar las concentraciones de metales pesados presentes. En campo, se tomaron los datos correspondientes a cada ejemplar: talla, sexo y tipo de tejido. Posteriormente se colectó el hígado y músculo de la parte dorsal de cada organismo, las muestras debidamente embolsadas y etiquetadas se transportaron en hieleras al laboratorio del Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas (CICIMAR-IPN) para congelarlas hasta su posterior procesamiento.

6.3 Trabajo de laboratorio

Con el fin de determinar la concentración de plomo (Pb), mercurio (Hg), selenio (Se) y cadmio (Cd), el trabajo de laboratorio se dividió en tres fases: homogenización de las muestras, digestión y determinación de la concentración de metales mediante espectrofotometría de absorción atómica, siguiendo el protocolo de la EPA (Environmental Protection Agency) (EPA, 2000). El procesamiento de las muestras se realizó en el Laboratorio del Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre medio ambiente y Desarrollo (CIEMAD-IPN).

6.3.1 Homogenización de las muestras

Las muestras se pesaron descongeladas y se tomaron aproximadamente 20 g de tejido muscular y hepático de cada ejemplar, se deshidrataron en una liofilizadora (Labconco modelo freezone 4.5) por 24 horas para músculo y por 48 horas para hígado hasta tener peso seco constante. Las muestras liofilizadas se molieron hasta obtener polvo fino en un mortero de ágata y se almacenaron en viales 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 se realiza para evitar sesgos en el análisis de cada muestra.

6.3.2 Digestión de las muestras

Se tomaron submuestras de aproximadamente 1gr de cada muestra pulverizada, las cuales se colocaron en vasos de precipitado de 250 ml. A cada uno se le añadió 2 ml de ácido nítrico (HNO_3), 0.5 ml de ácido clorhídrico (HCl) y 5 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), éste último con el fin de eliminar cualquier residuo o materia orgánica, lo cual se dejó reaccionar por 24 h. Posteriormente se añadieron 5 ml más de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), los vasos de precipitados se colocaron en parrillas a temperatura controlada dependiendo del tejido analizado de 3 a 8 horas, sin llegar al punto de ebullición. Este proceso consiste en mover ligeramente los vasos hasta lograr la completa digestión y la eliminación de vapores nitrosos, sin permitir que las muestras se evaporen por completo.

Una vez concentradas las muestras, se lavaron con agua desionizada cada uno de los vasos, haciendo pasar dicha solución por papel filtro de 100 micras, montado en

pequeños embudos, esto con el fin de evitar el paso de residuos orgánicos que pudieran haber quedado. Se filtró hasta obtener una solución final, la cual se aforó a 50 ml con agua desionizada. Posteriormente se almacenó en frascos Falcón para su posterior lectura en el espectrofotómetro de absorción atómica.

6.3.3 Determinación por espectrofotometría de absorción atómica con generador de hidruros

Para la determinación de mercurio y selenio se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica con generación de hidruro y flama AAS para la estimación de cadmio, el cual fue calibrado cada vez que se realizaron las sesiones de lectura. De acuerdo con el 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, 196.0 nm para el Se y 228.8 nm para Cd), abertura espectral, tiempo de lectura y repeticiones. Previo a cada sesión de lectura de las muestras, se determinó la curva estándar del espectrofotómetro. La lectura consistió en identificar la absorbancia de cada concentración. El cálculo se hace transformando 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 del metal o no metal obtenido 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 del metal y el no metal en cada gramo de muestra (Elmer, 1994). Los valores de Hg, Pb y Cd se presentan en peso húmedo (p.h.) y los de Se en peso seco (p.s.) para compararlos con trabajos anteriores (EPA, 2020).

6.3.3.1 Validación de los métodos

En cada lote de muestras, se utilizaron blancos y materiales de referencia certificados, para validar la metodología. Esto se hizo intercalando los estándares cada 15 muestras aproximadamente para asegurar la exactitud y precisión. El objetivo de la validación fue la de garantizar que el método y sus resultados fueran confiables.

6.4 Análisis estadísticos

El análisis estadístico se realizó mediante el software R y R studio, donde se calculó normalidad y homogeneidad mediante la prueba de Shapiro (Shapiro, 1965) y el test de Levene respectivamente (Levene, 1960). Debido a que los datos no mostraron normalidad, se realizó la prueba estadística de U Mann-Whitney (Mann & Whitney, 1947) para observar si existían diferencias significativas entre especies, sexos y tejidos, respectivamente. Debido que en la localidad se contaba con tres variables se utilizó la prueba estadística de Kruskal Wallis.

6.5 Evaluación de riesgos para la salud humana

6.5.1 Ingesta estimada semanal / mensual (TIS / TIM): Se evaluó el riesgo para la salud humana asociado al consumo del músculo de las dos especies en términos de la tasa de ingesta semanal de Hg (TIS, mg kg^{-1}) y la tasa ingesta mensual de Cd (TIM mg kg^{-1}) utilizando la fórmula: $\text{TIS/TIM} = \text{CP} \times \text{CM/PC}$ donde CP es la cantidad de pescado ingerido por semana, considerando 200 g de ingesta semanal de pescado para adultos, 250 g para mujeres embarazadas y 100 g para niños, CM es la concentración del metal (Hg / Cd) expresada en peso húmedo (mg kg^{-1} , p.h.) y PC es el peso corporal en humano (70 kg en hombres, 60 kg en mujeres y 16 kg en niños de 4 a 6 años) (Ordiano-Flores *et al.*, 2011). Los valores de TIS/TIM resultantes se compararon posteriormente con las concentraciones de Entrada Semanal o Mensual Tolerable Permisible (ESTP o EMTP) establecidas como seguras por el comité mixto FAO/OMS de expertos en aditivos alimentarios (JECFA, 2003). Los valores de ESTP o EMTP determinan la cantidad de sustancia tóxica que se puede ingerir sin presentar ningún riesgo para la salud. La ESTP de Hg es $5.0 \mu\text{g}^{-1} \text{kg}^{-1}$ semana por peso corporal y está restringido a $2.45 \text{semana}^{-1} \text{kg}^{-1}$ por peso corporal para mujeres embarazadas o en lactancia, porque los fetos y los niños menores de 10 años son más sensibles a la toxicidad del Hg (Ordiano-Flores *et al.*, 2011). Asimismo, para el Cd debido a su larga vida en el organismo, el comité mixto FAO / OMS de expertos en aditivos alimentarios estableció entrada mensual tolerable permisible (EMTP) de $25 \mu\text{g mes}^{-1} \text{kg}^{-1}$ por peso corporal (JECFA, 2011). Para la comparación de estos dos parámetros se determinó la relación de la TIS

respecto a ESTP expresado como porcentaje ($TIS / ESTP \times 100\%$). Valores próximos o que excedan el 100% son aquellos casos de exposición que excedan el valor de referencia ESTP y su consumo representa un riesgo para la salud (Health Canada, 2007). Además, 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) dividiendo la ESTP o EMTP con las concentraciones promedio de Hg y Cd en el tejido muscular de cada especie (Ordiano-Flores *et al.*, 2011; Murillo-Cisneros *et al.*, 2014).

6.5.2 Proporción molar Hg:Se

Para determinar la proporción molar, se utiliza el valor de los gramos del elemento siendo la cantidad de mercurio o selenio en la muestra “x” y el peso atómico para el mercurio y el selenio es de 200.59 y 78.96, respectivamente. Se obtiene el número de moles para cada elemento, mediante la fórmula:

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

El mol es la unidad de medida resultante con la que se mide la cantidad del elemento.

6.5.3 Valor de beneficio para la salud del selenio (Se-HBV)

El valor del beneficio para la salud del selenio se calculará mediante la fórmula (Kaneko & Ralston, 2007): $Se-VHB = (Proporción\ molar\ Se / Hg \times Se\ total) - (Proporción\ molar\ Hg / Se \times Hg\ total)$. Los valores resultantes positivos indican beneficios para la salud, mientras que los valores negativos indican un riesgo potencial (Medina-Morales *et al.*, 2020).

7. Resultados

Se analizaron un total de 136 muestras de tejido muscular y tejido hepático, provenientes de dos especies, 65 muestras corresponden a la raya *Pseudobatos buthi*, de las cuales 33 fueron de músculo y 32 de hígado, y 71 muestras provenientes de *Mustelus henlei*, de las cuales 37 fueron de músculo y 34 de

hígado. Para ambas especies se obtuvieron las concentraciones promedio y la desviación estándar (DE) de los metales cadmio, plomo y mercurio y el no metal selenio, donde son presentados en peso húmedo (p.h.) y peso seco (p.s.) (tabla 1 y tabla 2).

La mayor concentración en peso seco fue para *Mustelus henlei*, el cual correspondió al Cd ($18.18 \pm 25.48 \text{ mg kg}^{-1}$), seguido de Pb ($1.34 \pm 0.62 \text{ mg kg}^{-1}$), Se ($1.80 \pm 1.34 \text{ mg kg}^{-1}$) y por último, el Hg ($0.05 \pm 0.10 \text{ mg kg}^{-1}$) en tejido hepático y menores concentraciones en tejido muscular donde la mayor concentración fue para el Pb ($5.40 \pm 5.50 \text{ mg kg}^{-1}$), seguido del Cd ($0.55 \pm 0.55 \text{ mg kg}^{-1}$), Se ($1.83 \pm 1.64 \text{ mg kg}^{-1}$) y por último el Hg ($0.06 \pm 0.10 \text{ mg kg}^{-1}$). Asimismo, le siguió *Pseudobatos buthi* donde la mayor concentración de metales y no metales en peso seco correspondió al Cd ($11.60 \pm 19.2 \text{ mg kg}^{-1}$), seguido de Pb ($1.36 \pm 0.71 \text{ mg kg}^{-1}$), Se ($2.60 \pm 1.52 \text{ mg kg}^{-1}$) y por último, el Hg ($0.04 \pm 0.07 \text{ mg kg}^{-1}$) en tejido hepático y menores concentraciones en tejido muscular donde la mayor concentración fue de Pb ($2.88 \pm 31.36 \text{ mg kg}^{-1}$), seguido del Se ($1.02 \pm 0.77 \text{ mg kg}^{-1}$), Cd ($0.36 \pm 0.24 \text{ mg kg}^{-1}$) y por último, el Hg ($0.04 \pm 0.03 \text{ mg kg}^{-1}$) (Tabla 1).

Tabla 1 Concentraciones de metales y no metales para para *Mustelus henlei* y *Pseudobatos buthi* en tejido muscular y hepático. DE= desviación estándar, p.h.= peso húmedo, p.s.= peso seco.

<i>Mustelus henlei</i>														
Tejido	Músculo							Hígado						
Peso	p.h.			p.s.				p.h.			p.s.			
Metal/ No metal	Cd	Pb	Hg	Cd	Pb	Hg	Se	Cd	Pb	Hg	Cd	Pb	Hg	Se
Promedio	0.11	1.08	0.01	0.55	5.40	0.06	1.83	10.91	0.81	0.03	18.18	1.34	0.05	1.80
DE	0.11	1.10	0.02	0.55	5.50	0.10	1.64	15.29	0.37	0.06	25.48	0.62	0.10	1.34
<i>Pseudobatos buthi</i>														
Tejido	Músculo							Hígado						
Peso	p.h.			p.s.				p.h.			p.s.			
Metal/ No metal	Cd	Pb	Hg	Cd	Pb	Hg	Se	Cd	Pb	Hg	Cd	Pb	Hg	Se
Promedio	0.07	0.58	0.01	0.36	2.88	0.04	1.02	6.96	0.82	0.02	11.60	1.36	0.04	2.60
DE	0.05	0.27	0.01	0.24	1.36	0.03	0.77	11.56	0.43	0.04	19.26	0.71	0.07	1.52

Comparando los valores de metales y no metales entre las especies *M. henlei* y *P. buthi* con la prueba estadística de U Mann-Whitney no se encontraron diferencias significativas del Cd ($p = 0.1974$), Pb ($p = 0.33$), Se ($p = 0.2367$) y Hg ($p = 0.7959$). Los valores de Cd ($9.11 \pm 19.62 \text{ mg kg}^{-1}$) y Pb ($3.55 \pm 4.54 \text{ mg kg}^{-1}$), fueron mayores en *M. henlei* a comparación de *P. buthi*, por el contrario, el Se ($1.82 \pm 1.51 \text{ mg kg}^{-1}$) tuvo un valor menor. Asimismo, *P. buthi* obtuvo un valor menor para Cd ($2.41 \pm 2.89 \text{ mg kg}^{-1}$) y Pb ($2.22 \pm 1.38 \text{ mg kg}^{-1}$) y mayor para Se ($2.28 \pm 1.60 \text{ mg kg}^{-1}$) (Fig. 2A). El Hg se obtuvo en concentraciones bajas, sin embargo, se obtuvo un valor mayor para *M. henlei* ($0.05 \pm 0.10 \text{ mg kg}^{-1}$) a comparación de *P. buthi* ($0.03 \pm 0.02 \text{ mg kg}^{-1}$) (Fig. 2B).

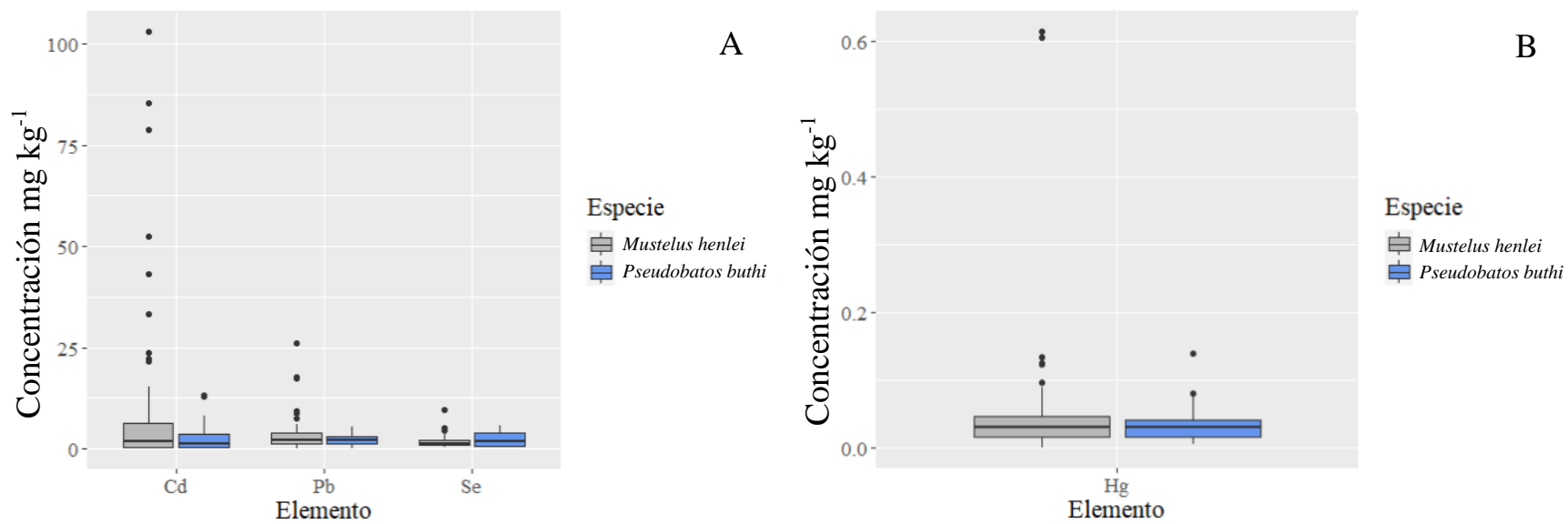


Figura 2 Concentración de metales y no metales del tiburón *Mustelus henlei* (n= 71) y la raya *Pseudobatos buthi* (n= 65). (A) Promedio de las concentraciones de Cd, Pb y Se. (B) Promedio de las concentraciones del Hg. El mercurio se presenta por separado debido a las bajas concentraciones que se encontraron.

Asimismo, se compararon los valores entre sexos para *P. buthi*, hembras (n=43) y machos (n=22) donde no se encontraron diferencias significativas para Cd ($p = 0.9818$), Pb ($p = 0.946$), Se ($p = 0.4458$) y Hg ($p = 0.9337$). De igual manera, para *Mustelus henlei*, hembras (n=48) y machos (n=24) no presentaron diferencias significativas para Cd ($p = 0.3994$), Pb ($p = 0.959$), Se ($p = 0.2049$) y Hg ($p = 0.3864$). Los valores promedio encontrados en *P. buthi* mostraron diferencias de género, con niveles más altos en las hembras y niveles más bajos en los machos para el Pb ($2.35 \pm 1.42 \text{ mg kg}^{-1}$ y $1.83 \pm 1.23 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente). Sin embargo, se observó una tendencia opuesta para el Cd y el Se, con niveles más altos en los machos en comparación con las hembras ($3.33 \pm 3.09 \text{ mg kg}^{-1}$ y $2.42 \pm 3.25 \text{ mg kg}^{-1}$ para Cd, y $2.96 \pm 1.50 \text{ mg kg}^{-1}$ y $1.96 \pm 1.55 \text{ mg kg}^{-1}$ para Se) (Fig. 3A). En cuanto al Hg, tanto las hembras como los machos presentaron valores promedio similares ($0.03 \pm 0.02 \text{ mg kg}^{-1}$ y $0.03 \pm 0.03 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente) (Fig. 3B). Por otro lado, en *M. henlei* se observaron diferencias de género similares, donde las hembras mostraron niveles más altos para el Pb ($4 \pm 4.93 \text{ mg kg}^{-1}$) y el Se ($1.71 \pm 1.55 \text{ mg kg}^{-1}$), mientras que los machos presentaron niveles más bajos para el Pb ($2.27 \pm 2.81 \text{ mg kg}^{-1}$) y el Se ($1.68 \pm 1.22 \text{ mg kg}^{-1}$). Sin embargo, para el Cd, los machos tuvieron niveles más altos ($13.87 \pm 23.26 \text{ mg kg}^{-1}$) en comparación con las hembras ($6.22 \pm 15.87 \text{ mg kg}^{-1}$) (Fig. 3C). En cuanto al Hg, tanto las hembras como los machos presentaron valores promedio similares ($0.05 \pm 0.08 \text{ mg kg}^{-1}$ y $0.05 \pm 0.09 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente) (Fig. 3D).

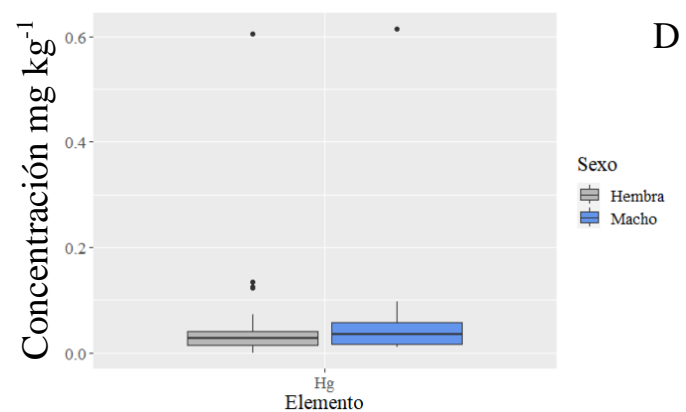
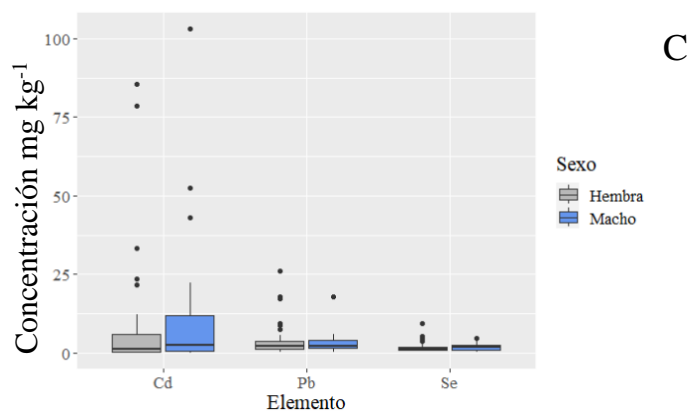
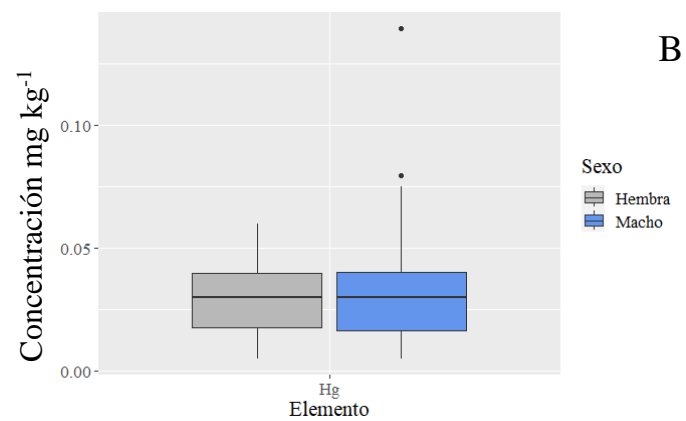
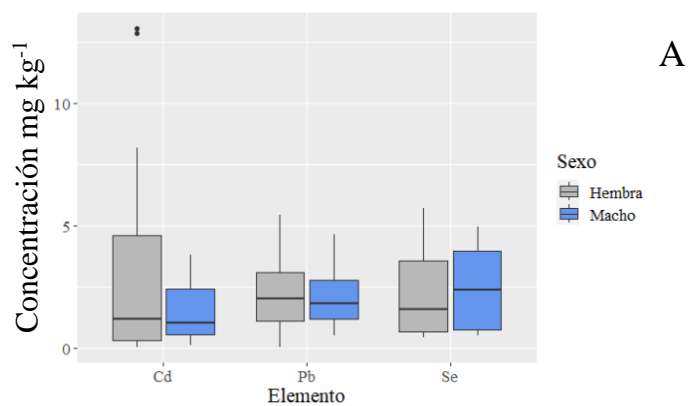


Figura 3 Concentración de metales y no metales entre sexos para la especie *Pseudobatos buthi* y *Mustelus henlei*. (A) Promedio de las concentraciones de Cd, Pb y Se de *P. buthi*. (B) Promedio de las concentraciones de Hg en *P. buthi*. (C) Promedio de las concentraciones de Cd, Pb y Se de *M. henlei*. (D) Promedio de las concentraciones de Hg en *M. henlei*.

La comparación de los valores de metales y no metales entre tejidos para *Pseudobatos buthi*, hígado (n=32) y músculo (n=33), se encontraron diferencias significativas para Cd ($p = < 2.2e-16$), Pb ($p = 4.314e-05$) y Se ($p = 1.123e-10$); por el contrario, el Hg ($p = 0.1065$) no presentó diferencias significativas. Para *Mustelus henlei*, hígado (n=34), músculo (n=37) se presentaron diferencias significativas para Cd ($p = < 2.2e-16$) y Pb ($p = 7.942e-10$); por el contrario, el Se ($p = 0.8182$) y Hg ($p = 0.2168$) no presentaron diferencias significativas. En el caso de *P. buthi* los valores promedio encontrados en el tejido hepático tuvieron un valor mayor de Cd ($4.20 \pm 3.05 \text{ mg kg}^{-1}$) y Se ($3.58 \pm 1.10 \text{ mg kg}^{-1}$) y menor de Pb ($1.45 \pm 0.79 \text{ mg kg}^{-1}$). Por el contrario, el tejido muscular obtuvo un valor mayor en Pb ($2.88 \pm 1.38 \text{ mg kg}^{-1}$) y menor en Cd ($0.36 \pm 0.24 \text{ mg kg}^{-1}$) y Se ($1.02 \pm 0.79 \text{ mg kg}^{-1}$) (Fig. 4A). El valor promedio de Hg fue menor en el hígado y mayor en el músculo ($0.03 \pm 0.01 \text{ mg kg}^{-1}$ y $0.04 \pm 0.03 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente) (Fig. 4B). Así mismo, *M. henlei* obtuvo un valor promedio mayor en tejido hepático de Cd ($18.18 \pm 25.48 \text{ mg kg}^{-1}$) y menor de Pb ($1.34 \pm 0.62 \text{ mg kg}^{-1}$) y Se ($1.80 \pm 1.34 \text{ mg kg}^{-1}$). Por el contrario, el tejido muscular obtuvo valores mayores de Pb ($5.40 \pm 5.57 \text{ mg kg}^{-1}$) y Se ($1.83 \pm 1.66 \text{ mg kg}^{-1}$) y menor en Cd ($0.55 \pm 0.55 \text{ mg kg}^{-1}$) (Fig. 4C). El valor promedio de Hg ($0.05 \pm 0.10 \text{ mg kg}^{-1}$ y $0.06 \pm 0.010 \text{ mg kg}^{-1}$) fue menor en el hígado y mayor en el músculo, respectivamente (Fig. 4D).

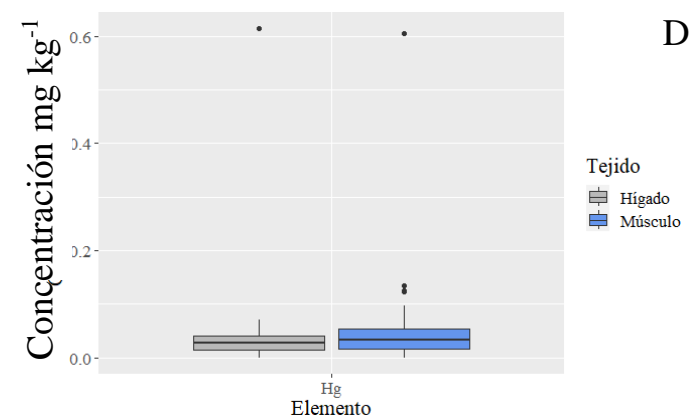
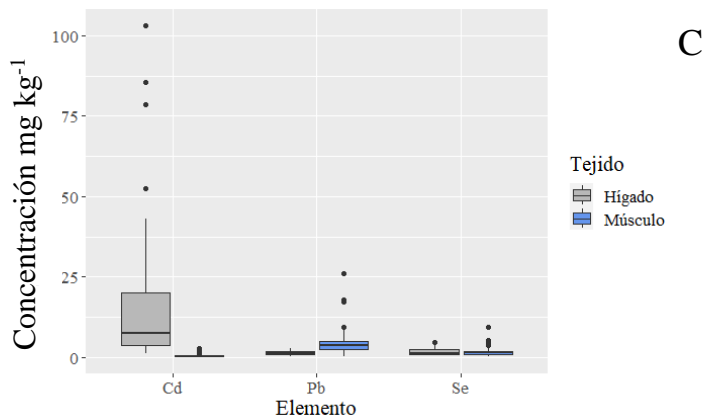
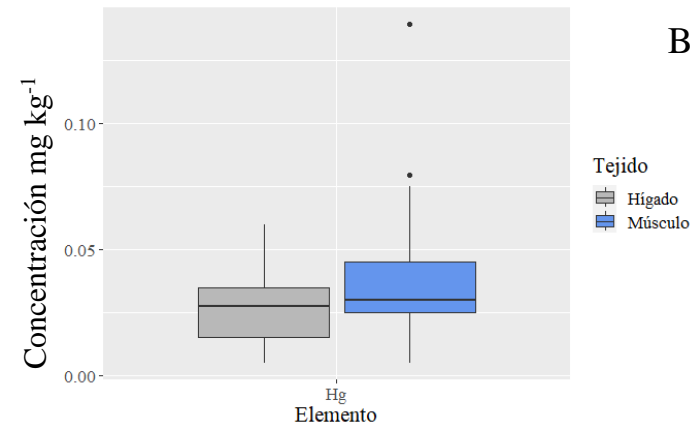
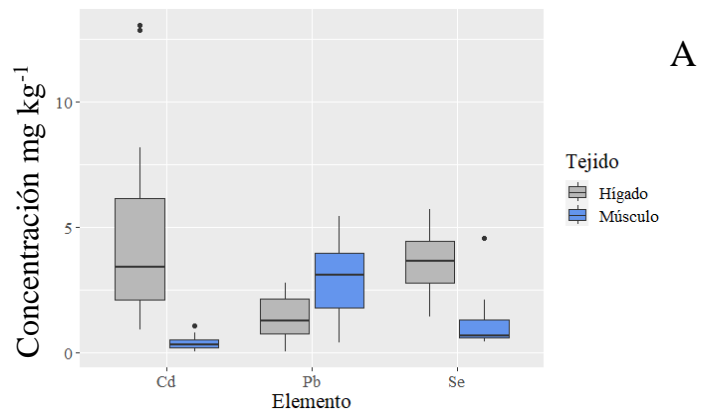


Figura 4 Concentración de metales y no metales entre tejidos para la especie *Pseudobatos buthi* y *Mustelus henlei*. (A) Promedio de las concentraciones de Cd, Pb y Se de *P. buthi*. (B) Promedio de las concentraciones de Hg en *P. buthi*. (C) Promedio de las concentraciones de Cd, Pb y Se de *M. henlei*. (D) Promedio de las concentraciones de Hg en *M. henlei*.

Por último, se compararon los valores entre localidades con la prueba estadística de Kruskal Wallis para *Pseudobatos buthi*, Coloradito (n=9), San Bruno (n=52) y Santa Rosalía (n=4), donde se encontraron diferencias significativas para Cd ($p = 0.006397$) y Pb ($p = 0.04005$); por el contrario, el Se ($p = 0.3178$) y el Hg ($p = 0.708$) no presentaron diferencias significativas. *P. buthi* presentó el valor promedio más alto de Cd en Santa Rosalía ($3.60 \pm 3.52 \text{ mg kg}^{-1}$), seguido de San Bruno ($2.69 \pm 3.01 \text{ mg kg}^{-1}$) y Coloradito ($0.26 \pm 0.13 \text{ mg kg}^{-1}$); para Pb se obtuvo un valor más alto en Coloradito ($3.05 \pm 1.23 \text{ mg kg}^{-1}$), seguido de San Bruno ($2.08 \pm 1.33 \text{ mg kg}^{-1}$) y Santa Rosalía ($2.02 \pm 1.41 \text{ mg kg}^{-1}$) y el Se obtuvo un valor más alto en Santa Rosalía ($2.55 \pm 1.62 \text{ mg kg}^{-1}$), seguido de San Bruno ($2.41 \pm 1.62 \text{ mg kg}^{-1}$) y Coloradito ($1.47 \pm 1.25 \text{ mg kg}^{-1}$). El valor promedio de Hg fue más alto en Santa Rosalía ($0.04 \pm 0.03 \text{ mg kg}^{-1}$), seguido de Coloradito ($0.03 \pm 0.02 \text{ mg kg}^{-1}$) y San Bruno ($0.03 \pm 0.02 \text{ mg kg}^{-1}$) que presentaron valores iguales. Para *Mustelus henlei*, San Bruno (n=20) y Santa Rosalía (n=52) se utilizó la prueba estadística de U Mann-Whitney, donde se presentaron diferencias significativas únicamente para el Se ($p = 0.03863$); por el contrario, el Cd ($p = 0.2398$), Pb ($p = 0.2533$) y el Hg ($p = 0.1932$) no presentaron diferencias significativas. Esta especie presentó el valor promedio más alto de Cd en Santa Rosalía ($10.41 \pm 20.84 \text{ mg kg}^{-1}$) y más bajo en San Bruno ($1.58 \pm 2.48 \text{ mg kg}^{-1}$); para Pb se obtuvo un valor más alto en San Bruno ($4.63 \pm 5.24 \text{ mg kg}^{-1}$), seguido de Santa Rosalía ($3.57 \pm 4.86 \text{ mg kg}^{-1}$) y el Se obtuvo un valor más alto en Santa Rosalía ($1.83 \pm 1.58 \text{ mg kg}^{-1}$) y más bajo en San Bruno ($1.62 \pm 1.56 \text{ mg kg}^{-1}$). El valor promedio de Hg fue más alto en Santa Rosalía ($3.58 \pm 1.10 \text{ mg kg}^{-1}$) y más bajo en San Bruno ($3.58 \pm 1.10 \text{ mg kg}^{-1}$) (Fig. 5).

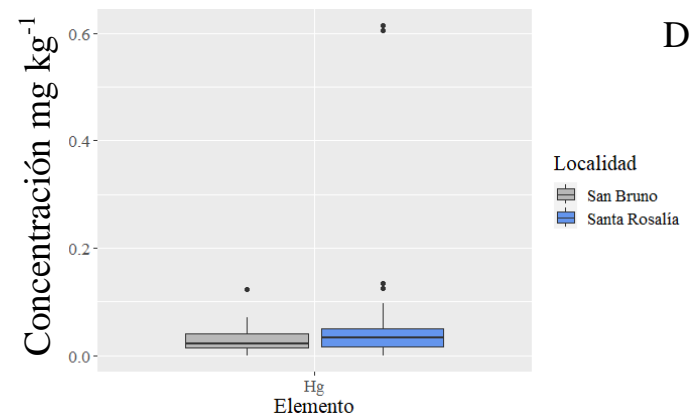
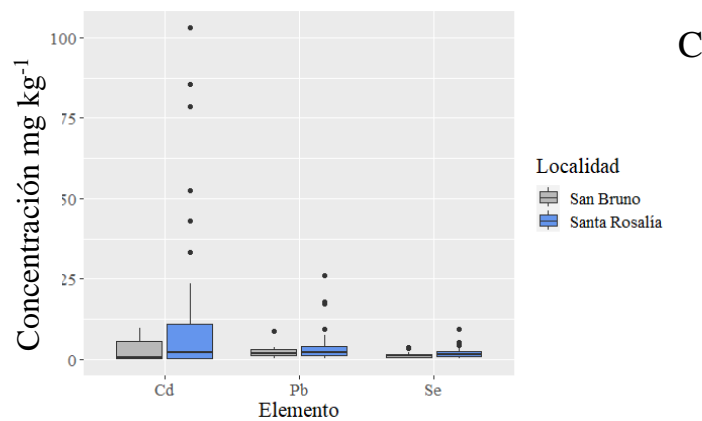
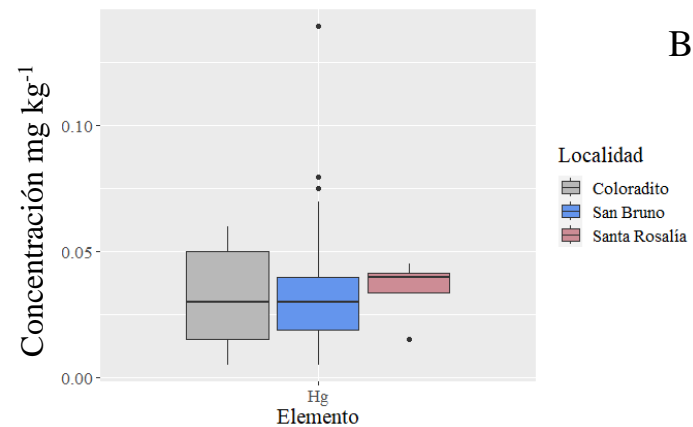
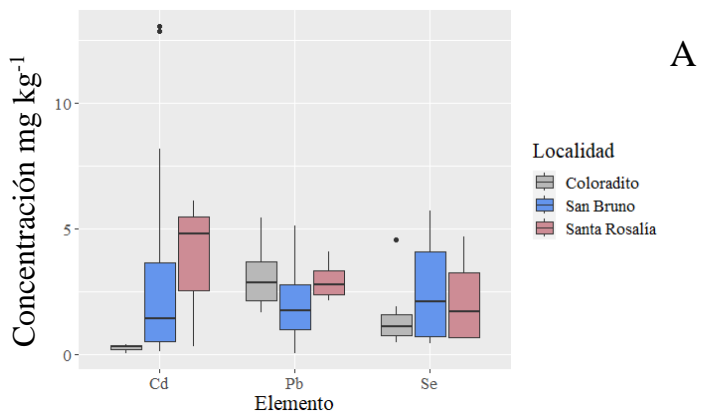


Figura 5 Concentración de metales y no metales entre localidades para la especie *Pseudobatos buthi* y *Mustelus henlei*. (A) Promedio de las concentraciones de Cd, Pb y Se de *P. buthi*. (B) Promedio de las concentraciones de Hg en *P. buthi*. (C) Promedio de las concentraciones de Cd, Pb y Se entre localidades de *M. henlei*. (D) Promedio de las concentraciones de Hg en *M. henlei*.

7.1 Evaluación de riesgos para la salud humana

Comparando los valores del presente estudio con la Norma Oficial Mexicana (NOM 242-SSA1, 2009) para los metales Cd ($0.5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.h}$), Pb ($1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.h}$) y Hg ($0.5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.h}$), se encontraron que las concentraciones del tejido muscular para *Pseudobatos buthi* presentaron valores por debajo del límite máximo permisible para el consumo humano con un valor promedio para Cd de 0.07 ± 0.05 , Pb de 0.58 ± 0.28 y Hg de 0.01 ± 0.01 . Asimismo, para *Mustelus henlei* se obtuvo que los valores promedio para Cd de 0.11 ± 0.11 y Hg de 0.01 ± 0.02 se encontraron por debajo del límite máximo permisible para el consumo humano; sin embargo, se obtuvo que el valor promedio para Pb de 1.08 ± 1.10 se encuentra por encima del límite máximo permisible para el consumo humano.

7.1.1 Tasa de ingesta semanal / mensual (TIS / TIM)

Los valores de la tasa de ingesta semanal (Hg) y mensual (Cd) para *P. buthi* en adulto fue de 0.0217 y 0.7076, para mujer embarazada de 0.0317 y 1.0318 y de niño de 0.0475 y 1.5478, respectivamente. Asimismo, el CMSP para adulto fue de 0.5714, mujer embarazada de 1.7007 y de niño de 2.5510 y el CMMP en general fue de 0.3879. Por el otro lado, *M. henlei* obtuvo valores de la TIS y TIM para adulto de 0.0319 y 1.2468, mujer embarazada de 0.0465 y 1.8182 y niño de 0.0698 y 2.7274. De igual manera, el CMSP para adulto fue de 0.5714, mujer embarazada de 1.7007 y de niño de 2.5510 y el CMMP en general fue de 0.4571. Asimismo, se considera seguro el consumo de ambas especies para el ser humano y el riesgo de toxicidad del Hg y Cd bajo.

Tabla 2 Valores de la evaluación al riesgo de la salud humana. CP= cantidad de pescado, S= semanal, M= mensual CM= concentración de metal, PC= peso corporal, TIS= tasa de ingesta semanal, TIM= tasa de ingesta mensual, ESTP= entrada semanal tolerable permisible, EMTP= entrada mensual tolerable permisible, CMSP= consumo máximo semanal por persona de Hg, CMMP= consumo máximo mensual por persona de Cd.

<i>Mustelus henlei</i>													
Categorías	CP		CM		PC	TIS	TIM	ESTP (Hg)		EMTP (Cd)		CMSP	CMMP
	Hg (S)	Cd (M)	Hg	Cd		Hg	Cd	Valores de referencia	Resultado	Valores de referencia	Resultado	Hg	Cd
Adulto	200 g	800 g	0.0115	0.1091	70 kg	0.0319	1.2468	5 $\mu\text{g}^{-1} \text{kg}^{-1}$	0.0066	25 $\mu\text{g}^{-1} \text{kg}^{-1}$	0.0499	0.5714	0.4571
Mujer embarazada	250 g	1000 g			60 kg	0.0465	1.8182	2.45 $\mu\text{g}^{-1} \text{kg}^{-1}$	0.0195			1.7007	
Niño	100 g	400 g			16 kg	0.0698	2.7274		0.0292			2.5510	
<i>Pseudobatos buthi</i>													
Categorías	CP		CM		PC	TIS	TIM	ESTP (Hg)		EMTP (Cd)		CMSP	CMMP
	Hg (S)	Cd (M)	Hg	Cd		Hg	Cd	Valores de referencia	Resultado	Valores de referencia	Resultado	Hg	Cd
Adulto	200 g	800 g	0.0730	0.0076	70 kg	0.0217	0.7076	5 $\mu\text{g}^{-1} \text{kg}^{-1}$	0.0043	25 $\mu\text{g}^{-1} \text{kg}^{-1}$	0.0283	0.5714	0.3879
Mujer embarazada	250 g	1000 g			60 kg	0.0317	1.0318	2.45 $\mu\text{g}^{-1} \text{kg}^{-1}$	0.0129			1.7007	
Niño	100 g	400 g			16 kg	0.0475	1.5478		0.0194			2.5510	

7.2 Proporción molar – Mercurio:Selenio (Hg:Se)

La proporción molar del mercurio con respecto al selenio debe ser 1:1 para que se neutralice el efecto tóxico que puede ocasionar el Hg. La relación Hg:Se para cada especie no presentó dicha proporcionalidad; en la raya *P. buthi* la proporción molar en el músculo fue de 1:107.9, mientras que en el hígado fue de 1:552.4 y para el tiburón *M. henlei* la proporción molar en el músculo fue de 1:166.9 y para el hígado de 1:161.9.

7.3 Valor de beneficio para la salud del selenio (Se-HBV)

Los valores que se obtuvieron en el valor beneficio para la salud del selenio, en la raya *P. buthi* fue de 0.404 y 16.115 para el músculo e hígado, respectivamente, y en el tiburón *M. henlei* fue de 0.848 y 2.83 para el músculo e hígado, respectivamente.

8 Discusión

Con base en los niveles obtenidos en la presente investigación de los metales Cd, Pb y Hg y el no metal Se, se obtuvieron concentraciones más altas en *Mustelus henlei* a comparación de *Pseudobatos buthi*, esto puede justificarse a lo establecido por de *et al.* (2014), donde sugiere que los metales son menos biodisponibles en la transferencia trófica, ya que las especies bentónicas, como los batoideos no reflejan proporcionalmente los niveles de metales del sedimento con respecto a especies que se encuentran fuera de la costa, presentando estas últimas concentraciones más altas. Por su parte, Escobar-Sánchez (2013) menciona que las especies de niveles tróficos altos como los tiburones, generalmente presentan altas concentraciones de metales, debido a la biomagnificación que pueden presentar por estar arriba en la cadena trófica. En el caso de los peces batoideos se conoce que se encuentran en niveles inferiores a comparación de los tiburones considerados depredadores tope (De la Rosa-Meza *et al.*, 2013). Las especies estudiadas, presentan una diferencia ligera del nivel trófico y se consideran mesodepredadores, sin embargo, presentan hábitos de distribución diferentes por lo que presentan valores diferentes de los metales potencialmente tóxicos.

Por el contrario, en el caso de comparar los tejidos se encontró diferencias significativas, en el cual se repitió una tendencia ya establecida de presentar los valores más altos en tejido hepático a comparación del tejido muscular, tanto como para *P. buthi* como para *M. henlei*; esto puede deberse a los diferentes procesos que se llevan a cabo; el músculo se considera un órgano importante para la acumulación de metales como el Hg por la afinidad del $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$ a los grupos tiol o grupo sulfhidrilo (-SH) de las proteínas, abundantes en este tejido (Taylor *et al.*, 2014) y en el caso del hígado se relaciona con los diferentes requerimientos energéticos o nutricionales de tiburones, cambios en la dieta o una alta actividad metabólica del tejido hepático (Endo *et al.*, 2008; Gilbert *et al.*, 2015; Murillo-Cisneros *et al.*, 2014). Esto es consistente por lo reportado en diferentes estudios realizados en peces que encontraron la misma tendencia (Gil-Manrique *et al.*, 2017; Medina-Morales *et al.*, 2020).

La raya *P. buthi* es una especie recientemente descrita por Rutledge (2019), por lo cual, hasta el momento no se tienen valores registrados para los metales y no metales en ninguna zona; sin embargo, se tienen datos para *Pseudobatos productus* siendo una especie que presenta hábitos alimentarios y bentónicos similares, Murillo-Cisneros (2014) reportó concentraciones en tejido muscular del Se de $1.90 \pm 0.65 \text{ mg kg}^{-1}$ (p.h.), de Hg de $0.06 \pm 0.03 \text{ mg kg}^{-1}$ (p.h.) y de Cd de $0.04 \pm 0.01 \text{ mg kg}^{-1}$ (p.h.) en Punta Lobos, en la costa occidental de Baja California Sur, se observó que las concentraciones en este sitio fueron mayores a las del presente estudio. Por el contrario, para el tiburón *M. henlei*, se reportaron concentraciones menores por Pantoja-Echeverría (2021), en el sitio Las Barrancas presentando valores promedio mayores en el hígado de Cd ($0.96 \pm 1.065 \text{ mg kg}^{-1}$, p.h.) y Se ($0.41 \pm 0.43 \text{ mg kg}^{-1}$, p.s.), que en el músculo (Cd: $0.040 \pm 0.0086 \text{ mg kg}^{-1}$, p.h., Se: $0.17 \pm 0.1 \text{ mg kg}^{-1}$, p.s.), contrario, a lo obtenido para el Hg (músculo: $0.017 \pm 0.015 \text{ mg kg}^{-1}$, p.h., hígado: $0.004 \pm 0.018 \text{ mg kg}^{-1}$, p.h.). Otro estudio realizado por Medina-Morales en el 2020, reportó valores mayores de Hg ($0.09 \pm 0.26 \text{ mg kg}^{-1}$ y $0.08 \pm 0.10 \text{ mg kg}^{-1}$) y Se ($0.13 \pm 0.05 \text{ mg kg}^{-1}$ y $0.03 \pm 0.01 \text{ mg kg}^{-1}$) en tejido hepático y menores en tejido muscular, respectivamente; de igual manera reportó que no encontró estadísticamente diferencias significativas entre sexos.

A pesar de que se esperaba obtener un patrón en las concentraciones de metales por sitios, entre Santa Rosalía, San Bruno y el Coloradito esto no se observó, esto puede deberse a que en la zona las concentraciones de metales son variables debido a que las corrientes de agua viajan o se mueven y esto ocasiona que los metales tengan variación en sus concentraciones debido a su persistencia en el ambiente y su elevada toxicidad (Naser, 2013; Wang *et al.*, 2013). aunque también pueden deberse a los depósitos particulares de metales en cada uno de estos sitios, por ejemplo, Santa Rosalía ha sido fuertemente afectado con contaminación de metales pesados debido a la acumulación de depósitos minerales procedentes de décadas de actividades mineras (Shumilin *et al.*, 2000, 2011); en San Bruno hay una zona de extracción de yeso lo cual puede hacer que alguno de los metales o no metal tenga una mayor concentración. En este estudio, es la primera vez que se hace una aproximación de las posibles diferencias entre sitios que, si bien no mostraron un patrón, nos dan una idea de la movilidad de los metales y no metales de la región. El tiburón *Mustelus henlei* realiza migraciones cortas con cierta afinidad a los sitios de captura (Campos *et al.*, 2009) por lo tanto si pudieran estar reflejando las concentraciones de metales de cada sitio.

8.1 EVALUACIÓN DE RIESGO PARA LA SALUD HUMANA

En el presente estudio los valores de las concentraciones de los metales Cd y Hg y el no metal Se estuvieron por debajo del límite establecido por la Norma Oficial Mexicana (NOM 242-SSA1, 2009) para consumo humano en las dos especies analizadas *P. buthi* y *M. henlei*. Estos resultados coinciden con estudios realizados en varias especies de elasmobranchios por varios autores en la región del Golfo de California y la costa occidental de Baja California Sur, en donde se reportan niveles de metales y no metales para el consumo seguro de estas especies (Gil-Manrique *et al.*, 2017; Medina-Morales *et al.*, 2020; Piñón-Gimate *et al.*, 2020; Pantoja-Echeverría, 2021; Lara-Lorenzo, 2021). Por el contrario, el metal que sobrepasó el límite establecido por la NOM 242-SSA1, 2009 fue el Pb (1 mg kg^{-1} , p.h.) con $1.08 \pm 1.10 \text{ mg kg}^{-1}$ (p.h.). Esto puede relacionarse con lo establecido por Shumillin en el 2013, donde establece que los niveles de Pb en el puerto de Sta. Rosalía

muestran una gran extensión del impacto antropogénico para este metal en el ambiente sedimentario, mostrando una alta posibilidad de peligro toxicológico para la biota marina que se encuentra viviendo dentro o en zonas aledañas al puerto de Santa Rosalía.

Otro estudio realizado para la evaluación al riesgo a la salud humana en la costa occidental de Baja California Sur es reportado por Lara-Lorenzo (2020) en la que, evaluó la Tasa de Ingesta Semanal (TIS) y Tasa de Ingesta Mensual (TIM) de Hg y Cd, respectivamente en tres especies de tiburones *Alopias pelagicus*, *Prionace glauca* y *Sphyrna zygaena*. Donde, establece que el riesgo de toxicidad para el Hg y el Cd es relativamente bajo, por debajo de los límites tolerables permisibles, lo cual se repite en el presente estudio, por lo que la TIS y la TIM de *M. henlei* y *P. buthi* no pasan la cantidad establecida como consumo seguro.

Estudios realizados para *Mustelus henlei* han establecido que esta especie no presenta una afinidad por tener altas concentraciones de Hg y Se (Medina-morales *et al.*, 2020). Pantoja-Echeverría (2020) reportó que la concentración promedio de Hg en el tejido muscular ($0.017 \pm 0.015 \text{ mg kg}^{-1}$) fue mayor que en el hepático ($0.004 \pm 0.018 \text{ mg kg}^{-1}$), inversamente a lo obtenido para el Se (músculo $0.17 \pm 0.1 \text{ mg kg}^{-1}$; hígado $0.41 \pm 0.43 \text{ mg kg}^{-1}$). Por el contrario, los resultados de la presente investigación obtuvieron valores mayores en Se para ambos tejidos, mostrando una tendencia de valores elevados de Se y menores de Hg. Sin embargo, las concentraciones en el caso del Hg en el tejido hepático y muscular de *M. henlei* se encuentran por debajo de la Norma Oficial Mexicana para el Hg (1 mg kg^{-1} , p.h.; NOM 242-SSA1, 2009). Sin embargo, como los valores de Hg y Se obtenidos en el presente estudio están por debajo de las regulaciones establecidas, no hay riesgo de intoxicación causada por el consumo del músculo de *M. henlei*.

Las concentraciones de Hg en el tejido hepático y muscular de *M. henlei* se encuentran por debajo de la Norma Oficial Mexicana para el Hg (1 mg kg^{-1} , p.h.; NOM 242-SSA1, 2009). Por el contrario, en el caso del Se, no se cuenta con una regulación establecida en México para tener límites permisibles de este no metal; sin embargo, las concentraciones de Se en ambos tejidos fueron inferiores a las establecidas por el límite para el consumo humano por el Departamento de Salud

de los EE. UU. ($6.5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$) (Skorupa *et al.*, 1996). Con base en esto, las especies analizadas no representan un riesgo de intoxicación por Se. Por lo tanto, el consumo de esta especie no constituye un riesgo para la salud humana, al menos para estos elementos.

La medición de la proporción molar ha sido ampliamente estudiada, por lo que se ha establecido, para que el selenio pueda neutralizar la toxicidad del mercurio, la proporción debe ser 1:1, ya que concentraciones mayores también pueden ser peligrosas para el organismo (Raymond & Ralston, 2004). La relación para la raya y tiburón en este estudio no presentó dicha proporcionalidad del Se/Hg, que fue significativamente superior a 1, lo que evidencia el papel protector del Se frente a la absorción y toxicidad del Hg en las dos especies y diferentes tejidos, tendencia que ya ha sido reportada anteriormente en otras especies marinas (Ordiano-Flores *et al.*, 2012; Escobar-Sánchez *et al.*, 2010; Kaneko *et al.*, 2007; Murillo-Cisneros, 2014; Rodríguez-Gutiérrez, 2013; Álvaro-Berlanga *et al.*, 2020). Asimismo, al tener una mayor proporción del selenio a comparación del mercurio, estas especies podrían estar obteniendo suficiente selenio para sus necesidades fisiológicas y para la desintoxicación de mercurio (Escobar-Sánchez, 2010), sin embargo, a pesar de que actualmente no se tiene reporte de toxicidad por el selenio en elasmobranchios, es importante que los valores se monitoreen, ya que, el selenio en altas o bajas concentraciones puede llegar a ser tóxico para los organismos (Mackay, 2006).

9 Conclusión

Las concentraciones de cadmio, mercurio y selenio para la especie de tiburón *Mustelus henlei* y raya *Pseudobatos buthi* están dentro del límite seguro para consumo humano de la NOM 242-SSA1, 2009.

Los valores de plomo en *P. buthi* estuvo por debajo del límite de la NOM 242-SSA1, 2009, mientras que en *M. henlei* superó los límites establecidos para el consumo seguro, por lo que, se sugiere analizar con mayor profundidad las concentraciones del metal en los organismos.

La comparación entre especies y sexos no mostró diferencias significativas por lo que ambos presentan comportamientos similares.

La comparación entre tejidos si mostró diferencias significativas, por lo que, las concentraciones en el hígado fueron mayor en los valores del Cd y Pb a comparación del músculo en *M. henlei* y las concentraciones en hígado de Cd, Pb y Se a comparación del músculo para *P. buthi*.

La comparación entre localidades presentó diferencias para *M. henlei* en San Bruno y Santa Rosalía en el caso del Se y para *P. buthi* en San Bruno en el caso del Cd y Pb.

La proporción molar del Hg:Se, fue mayor valor en el selenio, presentando la misma tendencia en ambos tejidos y ambas especies, por lo que *P. buthi* y *M. henlei* presentan suficiente selenio para contrarrestar la toxicidad del mercurio.

Ninguna de las especies sobrepasa el valor establecido para la ingesta semanal y/o mensual tolerable permisible para mercurio y cadmio.

Con base a lo establecido para el consumo de la TIS y TIM, la evaluación del riesgo a la salud humana considera el consumo seguro de la raya *P. buthi* y el tiburón *M. henlei* en las tres localidades estudiadas.

10 LITERATURA CITADA

- Adams, D. H y Robert, H. M. J. (1999). Mercury levels in four species of sharks from the Atlantic coast of Florida. *Fishery Bulletin- National Oceanic and Atmospheric Administration*. 9(7). 372-379.
- Adel, M., Mohammadmoradi, K., & Ley-Quíñonez, C. P. (2017). Trace element concentrations in muscle tissue of milk shark, (*Rhizoprionodon acutus*) from the Persian Gulf. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(5), 933-5937.
- Amariles, DF, Navia, AF y Giraldo, A. (2017). Distribución de los recursos alimentarios de *Mustelus lunulatus* y *Mustelus henlei* (Elasmobranchii: Carcharhiniformes). *Biología ambiental de peces*, 100(6), 717–732. doi: 10.1007 / s10641-017-0598-x
- Ansari, T. M., Marr, I. L., & Tariq, N. (2004). Heavy metals in marine pollution perspective-a mini review. *Journal of Applied Sciences*, 4(1), 1-20.
- Álvaro-Berlanga, S., Calatayud-Pavía, C. E., Cruz-Ramírez, A., Soto-Jiménez, M. F., & Liñán-Cabello, M. A. (2021). Trace elements in muscle tissue of three commercial shark species: *Prionace glauca*, *Carcharhinus falciformis*, and *Alopias pelagicus* off the Manzanillo, Colima coast, Mexico. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(18), 22679-22692.
- Alves, L.M.F., Nunes, M., Marchand, P., Le Bizec, B., Mendes, S., Correia, J.P.S., Lemos, M.F.L., Novais, S.C., (2016). Blue sharks (*Prionace glauca*) as bioindicators of pollution and health in the Atlantic Ocean: Contamination levels and biochemical. *Science of The Total Environment*, 563-56(4): 282-292. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.04.085
- Appenroth, K. J. (2010). Definition of “heavy metals” and their role in biological systems. *Soil heavy metals*, 19-29.
- Bat, L., (2017). The Contamination status of heavy metals in fish from the Black Sea, Turkey and potential risks to human health. In: Sezgin, M., Bat, L., Ürkmez, D., Arıcı, E., Öztürk, B. (Eds.), *Black Sea Marine Environment: The Turkish Shelf. Turk*
- Baró-Camarasa, I., Marmolejo-Rodríguez, A. J., O'Hara, T.M., Castellini, J. M, Murillo-Cisneros, D., Martínez-Rincón, R., Elorriaga-Verplancken F.R., Galván-Magaña, F. (2022). Mercury maternal transfer in two placental sharks and a yolk-sac ray from Baja California Sur, Mexico. *Marine Pollution Bulletin*. ISSN: 0025-326X. 17(9), 113672. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113672>.

- Baro-Camarasa I., Galván-Magaña F., Cobelo-García A., Marmolejo-Rodríguez A.J., (2023). Major, minor and trace element concentrations in the muscle and liver of a pregnant female Pacific sharpnose shark (*Rhizoprionodon longurio*) and its embryos. *Marine Pollution Bulletin*. ISSN: 0, 025-326X. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.114619>. 188 (2023) 114619.
- Bergés-Tiznado M.E., Márquez-Farías F., Lara-Mendoza R., Torres-Rojas Y., Galván-Magaña F., Bojorquéz-Leyva H. y Páez-Osuna F. (2015). Mercury and selenium in muscle and target organs of Scalloped hammerhead sharks *Sphyrna lewini* of the SE Gulf of California: dietary intake, molar ratios, loads and human health risks. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. ISSN:1(4)320-800. DOI 10.1007/s00244-015-0226-8.
- Bizzarro, J.J., W.D., Smith, R.E., Hueter, J., Tyminski, J.F., Márquez-Farías, J.L., Castillo-Géniz, G.M., Cailliet, C.J., Villavicencio-Garayzar. (2007). El estado actual de los tiburones y rayas sujetos a explotación comercial en el Golfo de California: Una investigación aplicada al mejoramiento de su manejo pesquero y conservación. Traducción por: J. Leonardo Castillo-Géniz. *Moss Landing Marine Laboratories Tech. Pub.* 2(0), 09–02
- Bonfil, R. (1994). Overview of World Elasmobranch Fisheries. Food & Agriculture Organization of the UN (FAO).
- Bonfil, R. (1997). Status of shark resources in the southern Gulf of Mexico and Caribbean: implications for management. *Fish. Res.*, 2(9), 101–117.
- Campos, B. R., M. A. Fish, G. Jones, R. W. Riley, P. J. Allen, P. A. Klimley & J. T. Kelly. (2009). Movements of brown smoothhounds, *Mustelus henlei*, in Tomales Bay, California. *Environ. Biol. Fish*, 85 (1): 3–13.
- Castellini, J.M., Zenteno-Savín, T. (2013). Trace elements and oxidative stress indicators in liver and kidney of the blue shark (*Prionace glauca*). *Comparative Biochemistry and Physiology. Part C*. ISSN: 1532-0456. 165 (4) 483–490. ISSN: 1532-0456 DOI: 10.1016/j.cbpa.2013.01.024.
- Ciesielski, T. M., M. V. Pastukhov, S. A. Leeves, J. Farkas, S. Lierhagen, V. I. Poletaeva & B. M. Jenssen. (2016). Differential bioaccumulation of potentially toxic elements in benthic and pelagic food chains in Lake Baikal. *Environ. Sci Poll. Res.*, 23(15): 15593-15604.
- Clark, R.B. 1986. *Marine Pollution*. Clarendon Press, Oxford.
- Compagno, L. J. (1984). Sharks of the world: an annotated and illustrated catalogue of shark species known to date (No. QL 638.9. C65).
- Compagno, L. y Fowler, S. (2005). *Tiburones del mundo* (No. C / 597.31 C6).

- Çulha, S.T., Yabanli, M., Baki, B., Yozukmaz, A., (2016). Heavy metals in tissues of scorpionfish (*Scorpaena porcus*) caught from Black Sea (Turkey) and potential risks to human health. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23(2), 020-882–20892. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-7337-2>.
- 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.
- Domi, N., J. M. Bouquegneau & K. Das. (2005). Feeding ecology of five commercial shark species of the Celtic Sea through stable isotope and trace metal analysis. *Mar. Environ. Res.*, 6(0), 551–569.
- Downton Hoffmann- CA. (2007). Biología del pez guitarra *Rhinobatos productus* (Ayres, 1856), en Baja California Sur, México. Tesis de Doctorado del IPN. pag. 213.
- Endo, T., Y. Hisamichi, K. Haraguchi, Y. Kato & C. Ohta, (2008). Hg, Zn and Cu levels in the muscle and liver of tiger sharks (*Galeocerdo cuvier*) from the coast of Ishigaki Island, Japan: relationship between metal concentration and body length. *Mar. Pollut. Bull.*, 5(6), 1774–1780.
- Endo, T., Kimura, O., Terasaki, M., Fujii, Y., Haraguchi, K., Ohta, C., ... & Kato, Y. (2017). Growth-related changes in non-essential and essential metals in the liver of star-spotted smooth-hounds (dogfish) *Mustelus manazo* from the northern region of Japan. *Marine environmental research*, 13(1), 156-161.
- Elmer, P. (1994). Flow Injection Mercury. *Hydride Analysis, Recommended Analytical Conditions and General Information, Perkin Elmer manual*.
- EPA (Environmental Protection Agency). (2000). Method 823-B-00-007. Guidance for assessing chemical contaminant data for use in fish advisories. Fish Sampling and Analysis 1.
- Escobar-Sánchez, O., F. Galván-Magaña y R. Rosiles-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. ISSN: 0007-4861. DOI: 10.1007/s00128-010-9966-3.
- 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.
- Gelsleichter J, Walker CJ. (2010). Exposición a contaminantes y efectos en tiburones y sus parientes. En: Carrier JC, Musick JA, Heithaus MR, editores. Tiburones y sus parientes II. Boca Ratón: CRC Press. págs. 491–540.
- Gil-Manrique, B., Nateras-Ramírez, O., Martínez-Salcido, A. I., Ruelas-Inzunza, J., Páez-Osuna, F., & Amezcua, F. (2017). Cadmium and lead concentrations in hepatic and muscle tissue of demersal

- fish from three lagoon systems (SE Gulf of California). *Environmental science and pollution research international*, 24(14), 12927.
- 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/fnan/pubs/merc/merc_fish_poisson-eng.php#share
- 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.
- Ibert, J.M., A.J. Reichelt-Brushett, P.A. Butcher, S.P. McGrath, V.M. Peddemors, A.C. Bowling & L. Christidis. (2015). Metal and metalloid concentrations in the tissues of dusky *Carcharhinus obscurus*, sandbar *C. plumbeus* and White *Carcharodon carcharias* sharks from south-eastern Australian waters, and the implications for human consumption. *Mar. Pollut. Bull.*, 92 (1-2): 186-194.
- JECFA. (2003). Summary and Conclusions of the 61st Meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee of Food Additives (JECFA). In: JECFA/61/SC. Italy, Rome.
- JECFA. (2011). 73th report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO technical report series, no. 960.
- Kaneko, J. J. & N. V. Ralston. (2007). Selenium and mercury in pelagic fish in the central north Pacific near Hawaii. *Biol. Trace Elem. Res.*, 119(3): 242-254.
- Kehrig HA, Seixas TG, Malma O, Di Benedetto APM, Rezende CE (2013) Mercury and selenium biomagnification in a Brazilian coastal food web using nitrogen stable isotope analysis: a case study in an area under the influence of the Paraíba do Sul River plume. *Mar Pollut Bull* 7(5), 83–290. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.06.046>
- Kehrig, H.A., Hauser-Davis, R.A., Seixas, T.G., Fillman, G., (2015). Trace-elements, methylmercury and metallothionein levels in Magellanic penguin (*Spheniscus magellanicus*) found stranded on the Southern Brazilian coast. *Marine Pollution Bulletin*, 9(6), 450-455. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.05.006
- Kemper, C., Gibbs, P., Obendorf, D., Marvanek, S., & Lenghaus, C. (1994). A review of heavy metal and organochlorine levels in marine mammals in Australia. *Science of the Total Environment*, 154(2-3), 129-139.
- Kim, M. K., & Zoh, K. D. (2012). Fate and transport of mercury in environmental media and human exposure. *Journal of Preventive Medicine and Public Health*, 45(6), 335.

- Khan, M. Z. H., Hasan, M. R., Khan, M., Aktar, S., & Fatema, K. (2017). Distribution of Heavy Metals in Surface Sediments of the Bay of Bengal Coast. *Journal of Toxicology*, 2017, 7. doi:10.1155/2017/9235764.
- 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.
- Márquez-Farías, F. (2000). Tiburones del Golfo de California, 237-257. *En: Sustentabilidad y Pesca Responsable en México: Evaluación y manejo 1(9)992-000*. México: INP, SEMARNAP.
- Martínez-Salcido, A. I., Ruelas-Inzunza, J., Gil-Manrique, B., Nateras-Ramírez, O., & Amezcua, F. (2018). Mercury levels in fish for human consumption from the southeast Gulf of California: tissue distribution and health risk assessment. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 74(2), 273-283.
- Mathews T, Fisher NS (2009) Dominance of dietary intake of metals in marine elasmobranch and teleosts fishes. *Sci Total Environ* 40(7), 5156–5161
- Mathivanan, K., & Rajaram, R. d. (2014). Anthropogenic influences on toxic metals in water and sediment samples collected from industrially polluted Cuddalore coast, Southeast coast of India. *Environmental Earth Sciences*, 72(4), 997-1010.
- Maz-Courrau, A., López-Vera, C., Galván-Magaña, F., Escobar-Sánchez, O., Rosiles-Martínez, R. y Sanjuán-Muñoz, A. (2012). Bioaccumulation and biomagnification of total mercury in four exploited shark species in the Baja California peninsula, México. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 88(2):129-134. ISSN: 0007-4861. DOI 10.1007/s00128-011-0499-1.
- McKinney, M. A., Dean, K., Hussey, N. E., Cliff, G., Wintner, S. P., Dudley, S. F., ... & Fisk, A. T. (2016). Global versus local causes and health implications of high mercury concentrations in sharks from the east coast of South Africa. *Science of the Total Environment*, 54(1), 176-183.
- Medina-Morales, S. A., D. Corro-Espinosa, O. Escobar-Sánchez, C. G. DelgadoAlvarez, J. Ruelas-Inzunza, M. G. Frías-Espéricueta, M. E. Jara-Marini & F. Páez-Osuna. (2020). Mercury (Hg) and selenium (Se) content in the shark *Mustelus henlei* (Triakidae) in the northern Mexican Pacific. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 1-10.
- Molina-García, A., García-Hernández, J., Soto-Jiménez, M. F., Páez-Osuna, F., & Jara-Marini, M. E. (2021). Mercury and selenium biomagnification in a coastal food web from the Gulf of California influenced by agriculture and shrimp aquaculture. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(40), 56175-56187.

- Murillo-Cisneros, D. A., T. M. O'Hara, J. M. Castellini, A. Sánchez-González, F. R. Elorriaga-Verplancken, A. J. Marmolejo-Rodríguez, E. Marín-Enríquez & F. Galván-Magaña. (2018). Mercury concentrations in three ray species from the Pacific coast of Baja California Sur, Mexico: variations by tissue type, sex and length. *Mar. Pollut. Bull.*, 12(6), 77–85.
- Murillo-Cisneros D., O'Hara T., Elorriaga-Verplancken F., Sánchez-González A., Marín-Enríquez E., Marmolejo-Rodríguez A., Galvan-Magaña F. (2019). Trophic structure and biomagnification of total mercury in ray species within a benthic food web. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. ISSN: 1(4), 320-703. DOI 10.1007/s00244-019-00632-x.
- Naser, H. A. (2013). Assessment and management of heavy metal pollution in the marine environment of the Arabian Gulf: a review. *Mar. Pollut. Bull.*, 72(1), 6-13.
- Newman, M.C., Xu, X., Cotton, C.F (2011). High Mercury Concentrations Reflect Trophic Ecology of Three Deep-Water Chondrichthyans. *Arch Environ Contam Toxicol*. Vol. 6(0), 618-625
- NOM 242-SSA1, (2009). Norma Oficial Mexicana. Productos y servicios. Productos de la pesca frescos, refrigerados, congelados y procesados. In: Especificaciones sanitarias y métodos de prueba. 59p.
- Lacerda, L. D., Paraquetti, H. H. M., Marins, R. V., Rezende, C. E., Zalmon, I. R., Gomes, M. P., Farías, V. (2000). Mercury content in shark species from the South-eastern Brazilian coast. *Revista Brasileira de Biología*. Vol. 60 (4): 571-576.
- Lara, A., Galván-Magaña, F., Elorriaga-Verplancken, F., Marmolejo-Rodríguez, AJ, Gonzalez-Armas, R., Arreola-Mendoza, L., ... y Jonathan, MP (2020). Bioacumulación y transferencia trófica de elementos potencialmente tóxicos en el tiburón zorro pelágico *Alopias pelagicus* en Baja California Sur, México. *Boletín de contaminación marina*, 15(6), 111-192.
- Luoma, S.N., (1983). Bioavailability of trace metals to aquatic organisms-a review. *Science of the Total Environment*, 2(8), 1-22.
- Luoma, R. T. (1983). A Comparative Study of National Legislation Concerning the Deep Sea Mining of Manganese Nodules. *J. Mar. L. & Com.*, 1(4), 243.
- Ordiano-Flores, A., F. Galván-Magaña & R. Rosiles-Martínez., (2011). Bioaccumulation of mercury in muscle tissue of yellow fin tuna, *Thunnus albacares*, of the eastern Pacific Ocean. *Biol.Trace Elem.Res.* 14(4), 606–620.
- Páez-Osuna F, Álvarez-Borrego S, Ruiz-Fernández AC, García-Hernández J, Jara-Marini EM, Bergès-Tiznado ME, Piñon-Gimate A, Alonso-Rodríguez R, Soto-Jiménez MF, FríasEspericueta MG, Ruelas-Inzunza JR, Green-Ruiz CR, Osuna-Martínez CC, y SánchezCabeza JA. (2017).

- Environmental status of the Gulf of California: A pollution review. *Earth-Science Reviews*, 16(6), 181-205.
- Páez-Osuna, F., Osuna-Martínez, C.C., (2015). Bioavailability of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in subtropical coastal lagoons from the SE Gulf of California using mangrove (*Crassostrea corteziensis* and *Crassostrea palmula*) oysters. *Arch Environ. Contam. Toxicol.* 68 (2), 305–316.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00244-014-0118-3>. Poss, S.G., 1995.
- Pancaldi F., Galván-Magaña F., González-Armas R., Soto-Jimenez M., Whitehead D.A., Marmolejo-Rodríguez A.J, O'Hara T., Vázquez A., Páez-Osuna F. (2019). Mercury and selenium in the filter-feeding whale shark *Rhincodon typus* from two areas of the Gulf of California. *Marine Pollution Bulletin.* 146 (2019), 955–961. ISSN: 0025-326X.
- Pancaldi, F. (2020). Bioacumulación de sustancias contaminantes en tiburón ballena, *Rhincodon typus*, en el Golfo de California. *Bioagrociencias*, 13(2).
- Pancaldi F., Páez-Osuna F., Soto-Jiménez M.F., Whitehead D.A., González-Armas R., Vázquez-Haikin A., Becerril-García E.E., Galván-Magaña F. (2021). Concentrations of silver, chrome, manganese and nickel in two stranded whale sharks (*Rhincodon typus*) from the Gulf of California. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology.* 107(5): 827 - 832. DOI: 10.1007/s00128-021-03244-1. ISSN: 0007-4861.
- Pantoja-Echevarría L.M., Marmolejo-Rodríguez A.J., Galván-Magaña F., Arreola-Mendoza L., Tripp-Valdéz A., Elorriaga Verplancken F., Sujitha S.B., Jonathan M.P. (2020). Bioaccumulation and trophic transfer of Cd in commercially sought brown smoothhound *Mustelus henlei* in the western coast of Baja California Sur, Mexico. *Marine Pollution Bulletin.* 151 (2020), 110879. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110879>. ISSN: 0025-326X
- Pantoja-Echevarría, L. M., A. J. Marmolejo-Rodríguez, F. Galván-Magaña, L. Arreola-Mendoza, A. Tripp-Valdéz, F. R. Elorriaga-Verplancken, S. B. Sujitha & M. P. Jonathan. (2020^a). Bioaccumulation and trophic transfer of Cd in commercially sought brown smoothhound *Mustelus henlei* in the western coast of Baja California Sur, Mexico. *Mar. Pollut. Bull.*, 15(1), 110879.
- Pérez Durán, J. (2021). *Hábitos alimenticios de la raya guitarra Pseudodatos buthi* (Rutledge, 2019), en Santa Rosalía, Baja California Sur, México (Doctoral dissertation, Instituto Politécnico Nacional. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas).
- Piñón-Gimate, A., Jakes-Cota, U., Tripp-Valdez, A., Casas-Valdez, M., & Almendarez-Hernández, L. C. (2020). Assessment of human health risk: Copper and lead concentrations in Stone Scorpionfish (*Scorpaena mystes*) from the coastal region of Santa Rosalia in the Gulf of California, Mexico. *Regional Studies in Marine Science*, 3(4), 101-003.

- Ramírez-Amaro S. (2011). Caracterización de la pesquería artesanal de elasmobranquios en la costa occidental de baja california sur, México. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas del Instituto Politécnico Nacional (CICIMAR-IPN). Tesis de Maestría en Ciencias. México. 82 pp.
- Ramírez-Amaro, S. R., D. Cartamil, F. Galván-Magaña, G. González-Barba, J. B. Graham, M. Carrera-Fernández, O. Escobar-Sánchez, O. Sosa-Nishizaki & A. Rochín-Alamillo. (2013). The artisanal elasmobranch fishery of the Pacific coast of Baja California Sur, Mexico, management implications. *Sci. Mar.*, 77(3), 473-487.
- Ralston, N. V., Ralston, C. R., Blackwell III, J. L., & Raymond, L. J. (2008). Dietary and tissue selenium in relation to methylmercury toxicity. *Neurotoxicology*, 29(5), 802-811.
- Raymond, L. J. & N. V. C. Ralston. (2004). Mercury: Selenium interaction sand health implications. *Seychelles Medical and Dental Journal.*, 7(1), 72-77.
- Rodríguez-Romero, J., E. Álvarez-Bauman, M. R. Ochoa-Díaz, J. López-Martínez & M. Maldonado-García. 2013. Feeding habits of *Mustelus henlei* on the western coast of Baja California Sur, México. *Rev. Biol. Mar. Oceanog.*, 48(2), 261–271.
- Rutledge, KM (2019). Un nuevo pez guitarra del género *Pseudobatos* (Batoidea: Rhinobatidae) con clave para los peces guitarra del Golfo de California. *Copeia*, 107(3), 451. doi: 10.1643 / ci-18-166
- Serviere-Zaragoza, E., Lluch-Cota, S. E., Mazariegos-Villarreal, A., Balart, E. F., Valencia-Valdez, H., & Méndez-Rodríguez, L. C. (2021). Cadmium, lead, copper, zinc, and iron concentration patterns in three marine fish species from two different mining sites inside the gulf of California, Mexico. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(2), 844.
- Sezgin, M., Bat, L., Ürkmez, D., Arıcı, E., & Öztürk, B. (2017). *Black Sea Marine Environment: The Turkish Shelf. Turkish Marine Research Foundation (TUDAV).*
- Sanchez, T. (2018). Effects of mercury, lead, arsenic and zinc to human renal oxidative stress and functions: a review. *Archivos De Medicina*, 4, 2.
- Shapiro S.S., Wilk M.B. (1965): An analysis of variance test for normality (complete samples). *Biometrika* 5(2), 591-611.
- Shoham-Frider, E., Goffman, O., Harlavan, Y., Kress, N., Morick, D., Roditi-Elasar, M., ... & Kerem, D. (2016). Trace elements in striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*) from the Eastern Mediterranean: a 10-years perspective. *Marine Pollution Bulletin*, 109(1), 624-632.
- Shumilin, E., Jiménez-Illescas, A.R., López-López, S., (2013). Anthropogenic contamination of metals in sediments of the Santa Rosalia Harbor, Baja California peninsula. *B. Environ. Contam. Toxicol.* 9(0), 333–337. <http://dx.doi.org/10.1007/s00128-012-0923-1>.

- Shumilin, E., Jiménez-Illescas, A.R., López-López, S., (2013). Anthropogenic contamination of metals in sediments of the Santa Rosalia Harbor, Baja California peninsula. *B. Environ. Contam. Toxicol.* 90, 333–337. <http://dx.doi.org/10.1007/s00128-012-0923-1>.
- Shumilin, E.N., Rodríguez-Figueroa, G., Morton Bermea, O., Lounejeva Baturina, E., Hernández, E., Durga-Rodríguez-Meza, G., (2000). Anomalous trace element composition of coastal sediments near the copper mining district of Santa Rosalia, Peninsula of Baja California, Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 6(5), 261–268. <http://dx.doi.org/10.1007/s0012800123>.
- Skorupa J.P., S.P. Morman & J.S. Sefchick-Edwards. (1996). Guidelines for interpreting selenium exposures of biota associated with nonmarine aquatic habitats. U.S. Fish and Wildlife Service. The National Irrigation Water Quality Program, Sacramento, 74 p
- Sørmo EG, Ciesielski TM, Overjordet LB, Lierhagen S, Eggen GS, Berg T, Jenssen BM (2011) Selenium moderates mercury toxicity in free ranging freshwater fish. *Environ Sci Technol* 4(5), 6561–6566. <https://doi.org/10.1021/es200478b>.
- Štirn, J. (1981). Manual of methods in aquatic environment research. Part 8. Ecological assessment of pollution effects. (Guidelines for the FAO (GFCM)/UNEP Joint Coordinated Project on Pollution in the Mediterranean). *FAO Fish. Tech. Pap.* 20(9), 70 p.
- Storelli MM, Ceci E, Storelli A, Marcotrigiano GO (2003) Polychlorinated biphenyl, heavy metal and methylmercury residues in hammerhead sharks: contaminant status and assessment. *Mar Pollut Bull* 4(6), 1035–1048
- Taylor, D. L., N. J. Kutil, A. J. Malek & J. S. Collie. (2014). Mercury bioaccumulation in cartilaginous fishes from Southern New England coastal waters: contamination from a trophic ecology and human health perspective. *Mar. Environ. Res.*, 9(9), 20-33.
- Terrazas-López R., Arreola-Mendoza L., Galván-Magaña F., Anguiano-Zamora M., Sujitha S. B. y Jonathan M. P. (2016). Cadmium concentration in liver and muscle of Silky shark (*Carcharhinus falciformis*) in the tip of Baja California Sur, México. *Marine Pollution Bulletin.* 107(1):389-92. doi:10.1016/j.marpolbul.2016.03.035 ISSN: 0025-326X.
- Terrazas-López R., Arreola-Mendoza L., Galván-Magaña F., Sujitha S. B. y Jonathan M. P. (2018). Understanding the antagonism of Hg and Se in two shark species from Baja California South, México. 650, Part 1: 202-209 *Science of the Total Environment.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.261>. ISSN: 0048-9697
- Vega-Barba Ch., Paez-Osuna F., Galvan-Magaña F., Baro-Camarasa I., Aguilar-Palomino B., Galvan-Piña V.H., Marmolejo-Rodríguez A.J. (2022). Trace elements in the silky shark *Carcharhinus*

falciformis in the Central Pacific Mexican Shelf. *Marine Pollution Bulletin*. 185, Part A: 1(1), 42-63. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114263>. ISSN: 0025-326X.

Wang, S. L., X. R. Xu, Y. X. Sun, J. L. Liu & H. B. Li. (2013). Heavy metal pollution in coastal areas of South China: A review. *Mar. Pollut. Bull.*, 7(6), 7-15

Weigmann, S. (2016). Annotated checklist of the living sharks, batoids and chimaeras (Chondrichthyes) of the world, with a focus on biogeographical diversity. *J. Fish. Biol.*, 88(3): 837–1037.