

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DE ENSENADA**



**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS
EN ECOLOGÍA MARINA**

**MERCURIO Y ARSÉNICO EN TEJIDO MUSCULAR Y HEPÁTICO DE
Rhinoptera steindachneri (Evermann y Jenkins, 1892)
EN EL ALTO GOLFO DE CALIFORNIA, MÉXICO**

TESIS

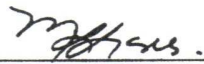
que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

ERICA GUTIÉRREZ MEJÍA

Ensenada, Baja California, México, Agosto de 2007.

TESIS DEFENDIDA POR
Erica Gutiérrez Mejía
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ



Dra. María Lucila del Carmen Lares Reyes

Director del Comité



Dr. Oscar Sosa Nishizaki

Miembro del Comité



Dra. M del Pilar Sánchez Saavedra

Miembro del Comité



Dr. Luis Eduardo Calderón Aguilera

*Coordinador del Programa de
Posgrado en Ecología Marina*



Dr. Edgar Gerardo Pavía López

Director de Estudios de Posgrado

Agosto de 2007

RESUMEN de la tesis que presenta **Erica Gutiérrez Mejía**, como requisito parcial para la obtención del grado de **MAESTRA EN CIENCIAS** en ECOLOGÍA MARINA. Ensenada, Baja California, México. Agosto de 2007.

**MERCURIO Y ARSÉNICO EN TEJIDO MUSCULAR Y HEPÁTICO DE
Rhinoptera steindachneri (Evermann y Jenkins, 1892)
EN EL ALTO GOLFO DE CALIFORNIA, MÉXICO**

Resumen aprobado por:



Dra. María Lucila del Carmen Lares Reyes
Director de Tesis

Con el fin de evaluar los niveles de mercurio y arsénico en tejido muscular y hepático de rayas de la especie *Rhinoptera steindachneri*, se realizaron muestreos durante los meses de abril y mayo de 2006 en el Alto Golfo de California donde se recolectaron 35 organismos (17 juveniles y 18 adultos) entre 42 y 91 cm de ancho de disco, procedentes de la pesca artesanal del puerto de San Felipe. La determinación de estos elementos se efectuó por espectrofotometría de absorción atómica acoplado a un generador de vapor/hidruros. Se encontró que existe una relación directa entre la talla y la concentración de mercurio y arsénico en músculo e hígado, encontrando siempre las concentraciones más altas en los organismos adultos. Se observaron diferencias significativas entre juveniles y adultos para las concentraciones de mercurio en hígado y músculo, y para arsénico sólo en músculo. No se encontraron diferencias significativas entre machos y hembras para ninguno de los dos elementos. Las concentraciones de mercurio fueron mayores en músculo tanto para juveniles como adultos y no se detectaron concentraciones de mercurio mayores a $1 \mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo, que es el máximo permisible establecido por la Norma Oficial Mexicana NOM-031-SSA1-1993 para consumo humano de productos marinos. Las concentraciones de arsénico fueron mayores en hígado para juveniles y en músculo para adultos.

Palabras clave: mercurio, arsénico, *Rhinoptera steindachneri*, Golfo de California, bioacumulación.

ABSTRACT of the thesis presented by **Erica Gutiérrez Mejía** as a partial requirement to obtain the **MASTER OF SCIENCE** degree in MARINE ECOLOGY. Ensenada, Baja California, México. August 2007.

**MERCURY AND ARSENIC IN MUSCULAR AND HEPATIC TISSUES OF
Rhinoptera steindachneri (Evermann y Jenkins, 1892)
IN THE UPPER GULF OF CALIFORNIA, MÉXICO**

Abstract approved by:



Dra. María Lucila del Carmen Lares Reyes
Thesis Supervisor

Mercury and arsenic levels in muscular and hepatic tissues of *Rhinoptera steindachneri* were determined in 35 samples (17 juveniles and 18 adults; between 42 and 91 cm of disc width length), collected through artisanal fishery during May and April 2006 in the Upper Gulf of California, at San Felipe port. The determination of these elements was made by atomic absorption spectrophotometry, with the technique of vapor/hydride generation. A direct relation was found between mercury and arsenic concentrations in muscle and hepatic tissue and the length, finding the highest concentrations in adult organisms. Significant differences were found for concentrations of mercury in muscle and liver between juveniles and adults, as well as significant differences for arsenic concentrations were only found in muscle. No significant differences were found for mercury and arsenic concentrations between males and females. Mercury concentrations were higher in juveniles and adult muscle, and the mercury concentrations found were not higher than $1 \mu\text{g g}^{-1}$ (wet weight). The later is the maximum permissible established by Mexican regulations (Norma Oficial Mexicana NOM-031-SSA1-1993) for human consumption of marine products. Arsenic concentrations were higher in the liver of juveniles and in adult muscle tissues.

Key words: mercury, arsenic, *Rhinoptera steindachneri*, Gulf of California, bioaccumulation.

Dedicatoria:

A mi familia,
Porque son y serán siempre lo más importante
en mi vida
Papá y Mamá
Son ustedes los creadores de todo esto
Y también va para ti abuela.....

En donde estés

AGRADECIMIENTOS

A todo mi comité: en especial a la Dra. Lucila Lares por todo su apoyo en el laboratorio y en la escritura durante el desarrollo de este trabajo, que junto con Oscar Sosa me brindaron la posibilidad de entrar en este proyecto y a la Dra. Pilar Sánchez porque todos hicieron que este fuera un trabajo enriquecedor.

A mi familia: papás se merecen los más grandes agradecimientos porque por ustedes soy lo que soy y estoy donde estoy, a mis hermanos Andrés y Camilo porque son lo mejor del mundo y nunca me han dejado sola, a Lina mi cuñis y a Sofía mi sobrinita porque ahora son la alegría de la familia, a Elsa mi segunda madre y Yeye mi tercera hermana, a Myriam la mejor tía del mundo y al resto de mi familia..... gracias!. Gracias a todos somos una gran familia y recuerden que aun nos falta mucho por recorrer.

A una gran familia, Guerreño-Maldonado: Sra. Lucero, quien me dio todo lo que una mamá puede dar a una hija, gracias por el inmenso cariño y apoyo en todo este tiempo; y a Lenin una gran persona, me enseñaste a ser mejor y me enseñaste grandes cosas de la vida, te estoy inmensamente agradecida y te llevo en mi corazón porque "lo más importante es la amistad".

A todos mis compañeros de este escalón: Maru, Gemma, Hector, Celeste, Caris, Aleix, Melba, Adriana, Yecenia, Lupita, gracias por apoyarme, por escucharme, por brindarme su amistad, por darme una sonrisa y por compartir los momentos en las buenas y en las malas.

A mi equipo de campo: Yuma, Kena, Ely, Karina, Santa, Oscar y Omar, muchas gracias a todos.

Tauro, gracias por apoyarme anímica y sentimentalmente, gracias por tu compañía, por tu amor y tu apoyo en algunas jornadas de trabajo, y por todas las alegrías que hemos compartido y seguiremos compartiendo juntos, te quiero mucho.

Agradezco a la SEMARNAT y al Posgrado en Ecología Marina por brindarme un apoyo de beca.

Al CICESE, profesores y a todo el personal administrativo, por permitirme desarrollar la maestría en esta institución y apoyarme en todo momento.

ÍNDICE	Página
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	6
II.1. Elementos traza en el Golfo de California.....	6
II.2. Estudios en elasmobranquios en el mundo.....	8
II.3. Relación de la concentración de Hg y As vs. talla y sexo.....	14
II.4. Importancia de los elementos propuestos.....	16
II.4.1. Mercurio.....	16
II.4.2. Arsénico.....	18
III. OBJETIVOS	21
III.1. Objetivo general.....	21
III.2. Objetivos específicos.....	21
IV. METODOLOGÍA	22
IV.1. Área de recolecta.....	22
IV.2. Trabajo de campo.....	23
IV.3. Trabajo de laboratorio.....	26
IV.3.1. Lavado del material.....	26
IV.3.2. Procesamiento de las muestras.....	27
IV.3.2.1. Liofilización y homogenización.....	27
IV.3.2.2. Digestión.....	28
IV.3.2.2.1. Digestión para mercurio.....	28
IV.3.2.2.2. Digestión para arsénico.....	30
IV.3.2.3. Detección.....	31
IV.3.2.4. Control de calidad.....	34
IV.4. Procesamiento de los datos.....	35
IV.5. Análisis estadístico.....	36
V. RESULTADOS	38
V.1. Concentración de mercurio.....	39

ÍNDICE (continuación)	Página
V.1.1. Comparación de la concentración de Hg entre machos y hembras.....	44
V.2. Concentración de arsénico.....	50
V.2.1. Comparación de la concentración de As entre machos y hembras.....	53
VI. DISCUSIÓN	57
VI.1. Mercurio.....	57
VI.2. Arsénico.....	67
VII. CONCLUSIONES	77
VIII. RECOMENDACIONES	79
IX. LITERATURA CITADA	80
ANEXOS	

LISTA DE TABLAS**Página**

TABLA I.	Concentraciones de mercurio y arsénico reportadas para elasmobranquios (tiburones y rayas) en otros estudios. PS: concentración del elemento en peso seco, todas las demás están en peso húmedo.....	12
TABLA II.	Fases de operación del horno microondas para la digestión de Hg.....	29
TABLA III.	Fases de operación del horno microondas para la digestión de As.....	31
TABLA IV.	Programa de inyección de la muestra para Hg y As (FIAS program).....	33
TABLA V.	Programa utilizado para la detección de Hg y As (Furnace program).....	33
TABLA VI.	Valores obtenidos ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) a partir del material de referencia certificado Dorm-2 y Dolt-3 (NRCC).....	35
TABLA VII.	Datos de los organismos recolectados.....	38
TABLA VIII.	Concentración de Hg y As ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en músculo e hígado de <i>Rhinoptera steindachneri</i>	40

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 1.	Ubicación del área de estudio (Alto Golfo de California), zona de pesca y puerto de desembarque (San Felipe).....	24
Figura 2.	Especie de estudio <i>Rhinoptera steindachneri</i> (raya gavián).....	25
Figura 3.	Extracción de las muestras de tejido (músculo e hígado).....	26
Figura 4.	Horno de microondas en el cual se realizó la digestión de Hg y As.....	28
Figura 5.	Espectrofotómetro de absorción atómica y generador de vapor/hidruros donde se realizó la detección de Hg y As.....	32
Figura 6.	Relación de la talla contra el peso de los organismos.....	39
Figura 7.	Concentración media de Hg en juveniles y adultos para los dos tejidos y su respectivo error estándar (caja: media \pm ES) y desviación estándar (alambres: media \pm DS). Letras iguales significa que no hubo diferencias significativas (prueba de Tukey); <i>n</i> : número de muestras.....	42
Figura 8.	Efecto del aumento de la talla en la concentración de Hg en músculo e hígado de <i>Rhinoptera steindachneri</i>	43
Figura 9.	Efecto del aumento de la talla en la concentración de Hg en músculo e hígado de <i>Rhinoptera steindachneri</i> sacando al organismo más pequeño.....	44
Figura 10.	Concentración media de Hg en músculo diferenciando entre machos y hembras y su respectivo error estándar (caja: media \pm ES) y desviación estándar (alambres: media \pm DS). Letras iguales significa que no hubo diferencias significativas (prueba de Tukey); <i>n</i> : número de muestras.....	45

LISTA DE FIGURAS (continuación)**Página**

Figura 11.	Relación de la concentración de Hg y la talla de los organismos separados por sexo. a) En músculo, b) En hígado	47
Figura 12.	Relación de la concentración de Hg en hígado y la talla de los organismos separados por sexo, sacando al organismo más pequeño	48
Figura 13.	Concentración media de As en juveniles y adultos para los dos tejidos y su respectivo error estándar (caja: media \pm ES) y desviación estándar (alambres: media \pm DS). Letras iguales significa que no hubo diferencias significativas (prueba de Tukey); <i>n</i> : número de muestras.....	51
Figura 14.	Efecto del aumento de la talla en la concentración de As en músculo e hígado de <i>Rhinoptera steindachneri</i>	52
Figura 15.	Concentración media de As en músculo diferenciando entre machos y hembras y su respectivo error estándar (caja: media \pm ES) y desviación estándar (alambres: media \pm DS). Letras iguales significa que no hubo diferencias significativas (prueba de Tukey); <i>n</i> : número de muestra.....	53
Figura 16.	Relación de la concentración de As y la talla de los organismos separados por sexo. a) En músculo, b) En hígado.....	56

**Mercurio y Arsénico en Tejido Muscular y Hepático de *Rhinoptera steindachneri* (Evermann y Jenkins, 1892)
en el Alto Golfo de California, México**

I. INTRODUCCIÓN

Los elementos traza se pueden clasificar en esenciales y no esenciales. Los esenciales (e.g., zinc, cobre, magnesio, manganeso, selenio, hierro) aunque benéficos, pueden ser tóxicos para el hombre y la biota en general cuando se excede el nivel de concentración requerido para una respuesta nutricional correcta. Los no esenciales (e.g., mercurio, cadmio, plata, cromo, arsénico) son tóxicos a concentraciones menores que los esenciales (Forstner y Wittmann, 1979). Todos estos elementos se encuentran distribuidos en la atmósfera, agua y corteza terrestre y son movilizados tanto por mecanismos naturales (volcanismo, erosión, polvo transportado por aire) como por mecanismos antropogénicos (desechos industriales, domésticos, así como por la utilización de combustibles fósiles) (Pérez, 1980). Sin embargo, en la actualidad las actividades humanas son las responsables de la mayor parte del transporte al mar de estos contaminantes a través de la atmósfera y de los ríos (Libes, 1992).

El mercurio (Hg), no se considera un elemento esencial para la vida y no se tienen evidencias de su participación en alguna función metabólica normal, por el contrario es uno de los elementos más tóxicos. El arsénico (As) es un elemento que ocurre naturalmente, al igual que el mercurio y aunque los organismos

marinos tienden a concentrar o acumular contaminantes en sus tejidos por un proceso llamado "bioacumulación", algunos pueden eliminarlo (al arsénico por ejemplo), es decir que como resultado de un proceso biológico (absorción-indirecta) o físico-químico (adsorción-directa) los organismos lo toman del medio y así mismo pueden eliminar gran parte de éste (Gutiérrez-Galindo, 1982; Phillips, 1990).

Las investigaciones sobre contaminación del ambiente marino se han dirigido principalmente a zonas costeras y estuarinas ya que éstas reciben un mayor impacto de compuestos químicos (Sericano et al., 1990) y contaminantes los cuales tienen efectos tóxicos en humanos, en la flora y la fauna. Algunos estudios han demostrado que los elasmobranquios pueden acumular altas concentraciones de compuestos potencialmente tóxicos, esto es debido a que como especies depredadoras tope de muchas cadenas alimenticias pueden representar puntos importantes para la acumulación biológica de contaminantes (Vas, 1991). Lo anterior también está relacionado con el comportamiento alimentario, ya que se ha encontrado que animales que tienen relación cercana con el sedimento, presentan niveles de elementos comparativamente mayores que los de peces pelágicos, al igual que organismos más grandes.

Se sabe que el mercurio se "biomagnifica" en la cadena alimenticia, ya que hay cierta evidencia que indica que éste puede ser incorporado en los tejidos de

organismos acuáticos, donde se acumula principalmente en el hígado y los riñones, y aumentar en concentración a medida que pasa de un nivel trófico más bajo a uno más alto, a través de la cadena alimenticia (ATSDR, 1999). El As, por el contrario, aunque es bioconcentrado por los organismos no es biomagnificado en las cadenas alimenticias acuáticas (Eisler, 1994), siendo más sensibles los organismos en sus primeros estadios de vida. Se sabe además que algunos peces bioacumulan altas concentraciones de As (Miao et al., 2001).

El Golfo de California es un mar marginal que está rodeado por una región continental árida, donde los vientos fluyen a lo largo del golfo todo el año aportando material particulado de origen continental (Douglas et al., 1993) por lo cual el transporte atmosférico de elementos constituye una de las principales rutas de aporte al mar. Esta zona se distingue por la riqueza de sus recursos naturales, por su alta productividad y por su gran diversidad biológica, en especial la zona norte conocida como Alto Golfo, zona de refugio y crecimiento para numerosas especies donde se observa además un alto endemismo. El Golfo de California se ha caracterizado por el impacto generado sobre los ecosistemas debido a la actividad agrícola, y en especial, la acuicultura y la pesca (Pedrín-Osuna y Alemán-Ramos, 1998). El ecosistema del Golfo de California se ha visto alterado principalmente por las actividades humanas, los asentamientos han ido aumentando y los pobladores se dedican principalmente a la agricultura, ganadería, pesca, minería, industria y turismo (Gutiérrez-Galindo et al., 1994). En

algunos casos han causado alteraciones dramáticas como en el Alto Golfo, donde se tienen antecedentes de niveles altos de contaminantes a causa del uso de pesticidas en áreas agrícolas del valle de Mexicali y Sonora (Álvarez Borrego, 1983), además la disminución del aporte de agua del río Colorado ha causado que se presenten las más altas salinidades del golfo, y a su vez, que el sedimento esté en resuspensión constante por las mareas. Además de los aportes naturales, los aportes potenciales de Hg y As son; las provenientes del sector agrícola en Sonora, ya que la agricultura genera más del 50% de las aguas residuales y muchos de los fertilizantes y fungicidas utilizados no se degradan y llegan al mar; la geotérmica de Cerro Prieto, ya que las descargas provenientes de esta fuente contribuyen a aumentar los niveles de estos elementos en el agua y a su vez en los organismos (Gutiérrez-Galindo et al., 1989); la acuicultura y la construcción de granjas camaronícolas en Sonora; descargas de aguas residuales provenientes de Santa Rosalía, Mulegé, La Paz (Gutiérrez-Galindo et al., 1994) y Guaymas; además de las descargas de la industria de cemento, de la planta termoeléctrica y de los desechos rurales (Ruelas-Inzunza y Páez-Osuna, 2005).

La mayoría de los elementos traza son acumulados por organismos marinos en concentraciones mucho mayores que las que están presentes en las aguas el resultado de esto son los efectos tóxicos. Con el fin de cuantificar los niveles de acumulación de elementos traza es importante evaluar los organismos tope de la trama trófica, debido a que son quienes podrían estar acumulando algunos

elementos a través del flujo de energía de la cadena alimenticia (como es el caso del Hg). Para este propósito se planteó realizar esta investigación con rayas, ya que aunque no sean el último eslabón de la cadena alimenticia son importantes en la pesca del Golfo de California y son utilizadas para el consumo humano, de aquí la importancia de conocer los niveles de estos elementos tóxicos; este trabajo proveerá información importante ya que pretende evaluar los niveles de Hg y As en un organismo cuya distribución es a lo largo de todo el golfo ya que migra hacia la parte norte durante la primavera por el aumento de la temperatura del agua en ésta zona y hacia el sur del golfo en otoño (Bizarro et al., 2007).

Cabe mencionar que la norma oficial mexicana NOM-031-SSA1-1993 sólo establece un límite máximo de Hg para productos del mar para consumo humano, el cual es de $1 \mu\text{g g}^{-1}$ (1 ppm) de peso fresco que es el mismo recomendado para metil mercurio (MeHg) por la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA, por sus siglas en inglés, 2004) de Estados Unidos y por las normas alimentarias de organismos internacionales (FAO y WHO, 1991). Sin embargo, para el As no se ha establecido aún un límite para productos del mar de consumo humano.

II. ANTECEDENTES

II.1. Elementos traza en el Golfo de California

La mayoría de las investigaciones concernientes a la concentración de elementos traza en organismos marinos en el Golfo de California, han sido llevadas a cabo en bivalvos, crustáceos, peces y en menor proporción en delfines, ballenas y tiburones. Además, los estudios en su mayoría han estado enfocados a elementos diferentes a los que se pretenden evaluar con este estudio.

Es evidente que ciertos contaminantes se encuentran en las aguas costeras del Golfo de California, ya que se han reportado altos valores de Al>Zn>Cu>Mn>Cd>Cr>Ag (en secuencia de concentración) en estudios con bivalvos *Chione californiensis* y *Modiolus capax* (Gutiérrez-Galindo et al., 1990), lo cual indica la existencia de un aporte de material particulado enriquecido con elementos el cual en algún tiempo fue transportado por el río Colorado hacia el área del Alto Golfo.

En peces y almejas, Gutiérrez-Galindo et al. (1988) reportan niveles de Hg de 0.01-0.14 $\mu\text{g g}^{-1}$ y 0.01-0.32 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco), respectivamente y sugieren que las diferentes tendencias a acumular Hg en sus cuerpos están probablemente asociadas con sus hábitos alimentarios y a la biodisponibilidad de éste en su hábitat. Las mayores concentraciones se obtuvieron en peces recolectados en el

río Hardy en zonas cercanas a las descargas de la Geotérmica de Cerro Prieto, mientras en almejas se observó lo contrario. Sin embargo, los niveles de Hg encontrados no sobrepasaron el límite permitido por la NOM-031-SSA1-1993 ($1.0 \mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo) teniendo en cuenta que la concentración del elemento en peso seco equivale aproximadamente a cinco veces la concentración en peso húmedo, debido a que el porcentaje de humedad en tejido muscular es alrededor del 80%.

En delfines, Ruelas-Inzunza et al. (2000) en la Bahía de la Paz (sur del golfo) encontraron niveles de Hg más altos en hígado ($20.1-64.1$ y $85.5-105 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, machos y hembras respectivamente), con respecto a los niveles encontrados en corazón ($3.39-10.2$ y $5.57-9.86 \mu\text{g g}^{-1}$) y músculo ($1.35-1.9$ y $1.56-1.89 \mu\text{g g}^{-1}$).

En relación al arsénico, Gutiérrez-Galindo et al. (1994) realizaron un estudio con mejillones en diferentes zonas al este del golfo (de sur a norte), reportando los valores más altos hacia la parte central y al sur de la península (53.4 y $44.7 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, en Bahía de los Ángeles y Mulegé, respectivamente), en la zona norte los valores encontrados estuvieron entre 6.62 y $22.7 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco.

II.2. Estudios en elasmobranquios en el mundo

No existen muchos antecedentes de estudios que proporcionen información regional de la contaminación por Hg y As en rayas, sólo existe un estudio de Cadena-Cárdenas (2004) en Guaymas (centro del Golfo) donde se reportan valores de Hg en músculo para algunas rayas ($0.02-3.41 \mu\text{g g}^{-1}$, peso húmedo) y tiburones ($0.02-20.87 \mu\text{g g}^{-1}$, peso húmedo). Para otras zonas del mundo, también hay escasa información sobre rayas (Tabla I), ya que casi todos los estudios enfocados a evaluar niveles de metales y elementos traza en elasmobranquios han sido realizados en tiburones. En relación al Hg, Law y Singh (1991) reportan valores de $0.35-0.51 \mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo, en músculo de *Dasyatis zugerí* (raya demersal) en Malasia; Denton y Breck (1981) para cuatro especies de rayas en Australia obtuvieron valores de $0.03-2.05$ y $0.13-4.35 \mu\text{g g}^{-1}$ (peso húmedo) en músculo e hígado respectivamente; y Windom et al. (1973) para tres especies de rayas en el Atlántico Norte, reportan valores de $4.7-17$ y $6-17 \mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco) en músculo e hígado, respectivamente. Respecto al As, Eisler (1981) en su recopilación de datos para diferentes organismos marinos, menciona valores de hasta $16.2 \mu\text{g g}^{-1}$ (peso húmedo) en músculo de rayas.

Algunos autores han realizado estudios con tiburones en el Golfo de California. Ruelas-Inzunza y Páez-Osuna (2005) en un estudio al este en el centro (Guaymas) y sur del golfo (Sinaloa), encontraron que el Hg se acumula en niveles altos en músculo e hígado de peces y tiburones, encontrando valores más altos

hacia la zona sur, la cual presenta fuentes de contaminantes provenientes de vertidos de la agricultura, encontrando valores de 4.84, 1.58 y 0.2 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco) para músculo de *Sphyrna lewini* y músculo y agallas de peces, respectivamente, en Sinaloa y valores de 0.068 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco) en agallas de peces en Guaymas.

Las concentraciones de Hg reportadas para elasmobranquios en el Golfo de California, aunque en algunos casos sobrepasan los límites permitidos para consumo de productos del mar, fueron bajas (media de 2.0 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo en tiburones y máxima de 3.48 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo para rayas) en comparación a otras especies de tiburones en otras zonas. En el Golfo de México, Núñez-Nogueira (1995) encontró niveles de Hg más altos en músculo que en hígado para dos especie de tiburón, para *Rhizoprionodon terranova* reporta valores de 0.06-1.6 y 0.00-0.40 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco), respectivamente y para *Carcharinus limbatus* valores de 0.27-15.79 y 0.05-37.14 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco), músculo e hígado, respectivamente, con un promedio de 7.77 y 3.01 $\mu\text{g g}^{-1}$ respectivamente para esta última especie.

Entre otros estudios de elementos traza realizados en tiburones en otras partes del mundo, en relación al Hg, están los de Storelli et al. (2003) en el mar de Ionian, para una especie de tiburón martillo (*Sphyrna zigaena*) donde se obtuvieron valores de 8.55-21.07 y 32.31-39.48 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso húmedo) en músculo

e hígado, respectivamente. Storelli et al. (2002) frente a las costas de Italia, encontraron altas concentraciones de Hg en diferentes especies, con un valor máximo de $18.29 \mu\text{g g}^{-1}$ (peso húmedo) en músculo y proponen que sus resultados no son sorprendentes, debido a que la capacidad de bioacumulación de Hg en especies de larga vida es muy grande sobre todo por su posición en la red trófica. Turoczy et al. (2000), en tres especies de tiburones en Australia, encontraron que las concentraciones de Hg en músculo excedieron los límites permitidos ($4.3 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco). Walker (1976), para *Squalus megalops* y *Isurus oxyrinchus* en aguas australianas, reporta concentraciones en músculo de 1.7 y $3.2 \mu\text{g g}^{-1}$ (peso seco), respectivamente, entre otros (Tabla I).

Según la FDA (2004), los tiburones están dentro de los organismos que presentan los niveles de Hg más altos, para Estados Unidos reportan una media de $0.99 \mu\text{g g}^{-1}$ (peso húmedo) en músculo y un nivel máximo de $4.54 \mu\text{g g}^{-1}$. En un programa de monitoreo de 1990 al 2004 en Estados Unidos (FDA 1990-2004), se encontraron concentraciones de Hg para el tiburón *Carcharinus plumbeus* entre 0.23 y $4.5 \mu\text{g g}^{-1}$ (peso húmedo) en músculo.

Respecto al As, Núñez-Nogueira (1995) en el Golfo de México, encontró niveles más altos en músculo que en hígado de tiburones (0.00 - 13.47 y 0.04 - $8.47 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, respectivamente), al igual que Storelli y Marcotrigiano (2004) en el Mediterráneo, donde se reportan valores para nueve especies de tiburones

entre 2.38-31.39 y 0.98-26.54 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso húmedo) para músculo e hígado, respectivamente. Storelli et al. (2003) encontraron lo contrario, mayores valores en hígado para *Sphyrna zygaena* en el mar de Ionian (15.65-20.21 y 42-46.43 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo, en músculo e hígado respectivamente). Eisler (1994) reporta valores máximos de 30 $\mu\text{g g}^{-1}$ (peso húmedo) en músculo de tiburones. Turoczy et al. (2000), para tres especies de tiburones de agua profunda al sureste de Australia (*Deania calcea*, *Centroscymnus crepidator* y *Centroscymnus owstoni*) encontraron valores superiores (60, 68 y 114 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco en músculo, respectivamente) a lo que ha sido reportado para otras especies de tiburones (Tabla I).

Tabla I. Concentraciones de mercurio y arsénico reportadas para elasmobranquios (tiburones y rayas) en otros estudios. PS: concentración del elemento en peso seco, todas las demás están en peso húmedo.

Especies	Zona	Concentración del metal ($\mu\text{g g}^{-1}$)				Referencia
		Hg		As		
		Músculo	Hígado	Músculo	Hígado	
<i>Carcharhinus falciformis</i>	G.C.	0.02-0.6				Cadena-Cárdenas (2004)
<i>Sphyrna lewini</i>	G.C.	0.03-5.5				Cadena-Cárdenas (2004)
<i>Sphyrna sygaena</i>	G.C.	0.1-20.9				Cadena-Cárdenas (2004)
<i>Carcharhinus limbatus</i>	G.C.	0.02-1.2				Cadena-Cárdenas (2004)
<i>Rhinobatos productos</i> *	G.C.	0.12-0.4				Cadena-Cárdenas (2004)
<i>Myliobatis californica</i> *	G.C.	0.02-0.2				Cadena-Cárdenas (2004)
<i>Gymnura marmorata</i> *	G.C.	0.02-0.2				Cadena-Cárdenas (2004)
<i>Rhinoptera steindachneri</i> *	G.C.	0.24-0.6				Cadena-Cárdenas (2004)
<i>Dasyatis longus</i> *	G.C.	0.4-1.0				Cadena-Cárdenas (2004)
<i>Dasyatis brevis</i> *	G.C.	0.0-30.4				Cadena-Cárdenas (2004)
<i>Gymnura marmorata</i> *	N.Q.	0.12	0.6			Denton y Breck (1981)
<i>Himantura uarnak</i> *	N.Q.	0.24	0.13			Denton y Breck (1981)
<i>Rhinobatos armatos</i> *	N.Q.	2.05	4.35			Denton y Breck (1981)
<i>Rynchobatus djiddensis</i> *	N.Q.	0.03	0.04			Denton y Breck (1981)
<i>Brachaelurus waddi</i>	N.Q.	1.18	1.22			Denton y Breck (1981)
<i>Carcharhinus coatesi</i>	N.Q.	0.71	151			Denton y Breck (1981)
<i>Carcharhinus spallanzani</i>	N.Q.	2.14	41			Denton y Breck (1981)
<i>Carcharias arenarius</i>	N.Q.	3.41	3.00			Denton y Breck (1981)
<i>Physodon taylori</i>	N.Q.	1.48	35.7			Denton y Breck (1981)
<i>Galeorhinus australis</i>	Aus.	0.6-2.2		5.00-23		Glover (1979)
<i>Mustelus antarcticus</i>	Aus.	0.3-1.4		7.00-30		Glover (1979)
<i>Carcharhinus acronatus</i>	C.F.	0.53				Hueter et al.(1995)
<i>Carcharhinus brevipinna</i>	C.F.	0.59				Hueter et al.(1995)
<i>Carcharhinus leucas</i>	C.F.	1.03				Hueter et al.(1995)
<i>Carcharhinus limbatus</i>	C.F.	1.30				Hueter et al.(1995)
<i>Carcharhinus obscurus</i>	C.F.	1.47				Hueter et al.(1995)
<i>Carcharhinus perezii</i>	C.F.	2.25				Hueter et al.(1995)
<i>Carcharhinus plumbeus</i>	C.F.	0.77				Hueter et al.(1995)
<i>Galeocerdo cuvier</i>	C.F.	0.24				Hueter et al.(1995)
<i>Dasyatis sugerii</i> *	Mal.	0.35-0.5				Law y Singh (1991)
<i>Carcharhinus fitzroyensis</i>	N.T.	0.90				Lyle (1984)
<i>Carcharhinus limbatus</i>	N.T.	1.05				Lyle (1984)
<i>Carcharhinus sorrah</i>	N.T.	0.44				Lyle (1984)
<i>Sphyrna blochii</i>	N.T.	1.36				Lyle (1984)
<i>Sphyrna lewini</i>	N.T.	1.15				Lyle (1984)
<i>Sphyrna mokarran</i>	N.T.	1.59				Lyle (1984)
<i>Mustelus schmitti</i>	Arg.	0.8±0.4	0.8±0.39			Marcovecchio et al. (1991)
<i>Halaeulurus bivius</i>	Arg.	2.2±0.6	2.3±0.56			Marcovecchio et al. (1991)
<i>Notorhynchus</i> sp.	Arg.	3.0±0.5	2.1±0.33			Marcovecchio et al. (1991)

Especies	Zona	Concentración del metal ($\mu\text{g g}^{-1}$)				Referencia
		Hg		As		
		Músculo	Hígado	Músculo	Hígado	
<i>Rhizoprionodon terranovae</i>	G.M.	0.06-1.6	0.0-0.40	0.19-13	0.45-15	Núñez-Nogueira (1995) ^{PS}
<i>Carcharhinus limbatus</i>	G.M.	0.27-15	0.05-37	0.0-8.2	0.04-3.8	Núñez-Nogueira (1995) ^{PS}
<i>Sphyrna lewini</i>	G.M.	4.8				Ruelas-I. y Páez-O. (05) ^{PS}
<i>Opisthonema libertate</i>	G.M.	0.2	0.19			Ruelas-I. y Páez-O. (05) ^{PS}
<i>Sphyrna zygaena</i>	I.S.	12.5±4.6	35.9±3.6	18±8.6	44±2.2	Storelli et al. (2003)
Small spotted shark	M-Ita.			13±3.6	4.1±1.2	Storelli y Marcotrigiano (04)
<i>Dalías licha</i>	M-Ita.			17±4.8	9.6±3.5	Storelli y Marcotrigiano (04)
<i>Centrophorus granulosus</i>	M-Al.			19±6.4	9.2±1.1	Storelli y Marcotrigiano (04)
Longnose spurdog	M-Al.			13±4.8	14±7.4	Storelli y Marcotrigiano (04)
<i>Etmopterus spinax</i>	M-Ita.			19±1.3	10±2.2	Storelli y Marcotrigiano (04)
<i>Mustelus sp.</i>	M-Ita.			15.4±13	12±3.7	Storelli y Marcotrigiano (04)
<i>Prionace glauca</i>	M-Ita.			7.2±3.0	5.9±2.7	Storelli y Marcotrigiano (04)
<i>Heptranchias perlo</i>	M-Ita.			11±2.5	6.2±1.7	Storelli y Marcotrigiano (04)
<i>Galeus melastomus</i>	M-Ita.	2.7±1.2				Storelli et al. (2002)
<i>Scyliorhinus canicula</i>	M-Ita.	1.5±0.6				Storelli et al. (2002)
<i>Dalías licha</i>	M-lo.	4.4±1.1				Storelli et al. (2002)
<i>Centrophorus granulosus</i>	M-Al.	9.7±0.7				Storelli et al. (2002)
<i>Squalus blainvillei</i>	M-Al.	4.5±1.2				Storelli et al. (2002)
<i>Etmopterus spinax</i>	M-lo.	0.6±0.3				Storelli et al. (2002)
<i>Heptranchias perlo</i>	M-lo.	1.3±1.7				Storelli et al. (2002)
<i>Mustelus mustelus</i>	M-Ita.	0.3±0.06				Storelli et al. (2002)
<i>Sphyrna zygaena</i>	M-lo.	18±0.03				Storelli et al. (2002)
<i>Deania calcea</i>	S.A.	7.2±2.3		60±8.0		Turoczy et al. (2000) ^{PS}
<i>Centroscymnus crepidater</i>	S.A.	43±2.4		68±13		Turoczy et al. (2000) ^{PS}
<i>Centroscymnus owstonii</i>	S.A.	11.9±1.1		114±20		Turoczy et al. (2000) ^{PS}
<i>Galeorhinus australis</i>	A.	0.5-1.6				Walker (1976)
<i>Mustelus antarcticus</i>	A.	0.3-1.1				Walker (1976)
<i>Carcharhinus falciformis</i>	A.N.	5.30	1.60	<1.00	20.0	Widom et al. (1973) ^{PS}
<i>Carcharhinus milberti</i>	A.N.	1.00	0.40		11.2	Widom et al. (1973) ^{PS}
<i>Carcharhinus obscurus</i>	A.N.	4.20	3.30	6.00	10.0	Widom et al. (1973) ^{PS}
<i>Sphyrna lewini</i>	A.N.	2.70	0.40	2.20	6.00	Widom et al. (1973) ^{PS}
<i>Sphyrna tiburo</i>	A.N.	2.30	0.40	14.0	17.0	Widom et al. (1973) ^{PS}
<i>Squalus acanthius</i>	A.N.	2.70	0.40	10.0	5.70	Widom et al. (1973) ^{PS}
<i>Rhinoptera bonasus</i> *	A.N.	1.00	0.80	4.70	17.0	Widom et al. (1973) ^{PS}
<i>Raja eglanteria</i> *	A.N.	1.30	0.50	19.0	6.00	Widom et al. (1973) ^{PS}
<i>Rhinobatis lentiginous</i> *	A.N.	12.0	0.40	11.0	16.0	Widom et al. (1973) ^{PS}

* Especies de rayas; G.C., Golfo de California; N.Q., North Queensland; Aus., Australia; C.F., Costas de Florida; Mal., Malasia; N.T., Northern Territory; Arg., Argentina; G.M., Golfo de México; I.S., Ionian Sea; M-Ita., Mediterráneo-Italia; M-Al., Mediterráneo-Albania; M-lo., Mediterráneo-Ionian; S.A., Sur de Australia; A., Australia; A.N., Atlántico Norte.

II.3. Relación de la concentración de Hg y As vs. talla y sexo

Se ha comprobado que la talla de los organismos es de gran importancia en determinar la tasa de los procesos fisiológicos que influyen en la toma, distribución y eliminación de metales (Phillips y Rainbow, 1993). En tiburones se ha encontrado una fuerte relación (lineal o exponencial) entre la concentración de Hg y la talla de los organismos (Cadena-Cárdenas, 2004; Turoczy et al., 2000; Núñez-Nogueira, 1995; Davenport, 1995; Taguchi et al. 1979; Mackay et al., 1975; Walker, 1976).

En relación al As, no se ha encontrado una relación muy clara en los diferentes tejidos. Al respecto, Storelli y Marcotrigiano (2004) no encontraron una relación entre la concentración de As en músculo y la talla de las especies de tiburones estudiados en el Mediterráneo, lo mismo sucede con el hígado (Núñez-Nogueira, 1995; Mackay et al., 1975; Storelli y Marcotrigiano, 2004). Gutiérrez-Galindo et al. (1994) en un estudio de bivalvos en el Golfo de California, tampoco encontraron ninguna relación entre la talla y la concentración de As. A pesar de que éstos y otros estudios revelan una independencia de las concentraciones de As con la talla (Bohn, 1975), hay quienes también han encontrado una relación lineal entre la concentración de As en hígado con la talla y peso en peces (Evans et al., 1993). A pesar de esto, se sabe poco de la influencia de la edad o la longitud total en la acumulación de As en organismos marinos.

Para otros elementos se ha observado una respuesta contraria, por lo cual no parece ser una regla general, Vas y Gordón (1993) encontraron que la concentración de Cu (hígado, músculo y vértebras), Mn (agallas y riñón) y Ni (agallas y bazo) en tiburones, disminuyeron con el aumento de la talla de los organismos. Contrario a lo que ocurrió con la concentración de Ni en piel y en vértebras (aumentó con la talla).

Respecto a la relación que pueda haber entre la talla de los organismos en relación al sexo; como cuando las hembras alcanzan mayores tallas que los machos, se puede considerar el hecho de que existan diferencias en la actividad metabólica y diferencias en la dieta en alguna etapa de la vida, además de que si las hembras crecen más, el aumento en la talla permite aumentar la posibilidad de atrapar presas y tal vez presas más viejas con concentraciones más altas de metales y de allí que ingieran grandes cantidades de metales (Turoczy et al., 2000). Turoczy et al. (2000) sugieren que hay algunas diferencias en la concentración de Hg entre sexos en las tres especies de tiburones estudiados. Núñez-Nogueira (1995), en un estudio con tiburones en el Golfo de México, no encontró diferencias en la concentración de Hg y As entre sexos para *Rhizoprionodon terranova*, pero para *Carcharhinus limbatus* la concentración de Hg fue mayor en machos que en hembras (7.5 y 0.46 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, respectivamente) similar a lo encontrado para algunos tiburones martillo (Lyle, 1984). En un estudio con delfines al sur del Golfo de California se encontraron

niveles de Hg más altos en hembras que en machos, en hígado, corazón y músculo (Ruelas-Inzunza y Páez-Osuna 2000).

Por lo tanto, aunque varios estudios en elasmobranquios han investigado la relación entre la talla de los organismos y la concentración de Hg, la bioacumulación y biomagnificación de otros elementos importantes ha sido poco comprobada en tiburones y existe la posibilidad de que tiburones que viven mucho tiempo puedan acumular en su carne altas concentraciones de algunos elementos de importancia toxicológica (Turoczy et al., 2000).

II.4 Importancia de los elementos propuestos

II.4.1. Mercurio

El mercurio aparece en la naturaleza en diferentes estados de oxidación y en compuestos orgánicos e inorgánicos. Puede aparecer en la fase gaseosa (Hg elemental, dimetilmercurio), como líquido (Hg elemental), en la fase sólida y en solución en una variedad de formas. En la atmósfera el Hg^0 (en forma de vapor elemental) es la forma primaria, en sedimentos, suelos mineralizados y sedimentos anaeróbicos aparece como sulfuro (HgS), la forma dominante en animales es generalmente metilmercurio (MeHg). Es emitido a la atmósfera en forma de vapor elemental, se transforma a una forma soluble, probablemente Hg^{2+} y de ésta retorna a la tierra con el agua de lluvia. Además, permanece durante mucho tiempo en los sedimentos y suelos y por tanto puede continuar siendo

emitido de esos depósitos a las aguas superficiales y a la atmósfera durante largos periodos de tiempo, posiblemente durante cientos de años (ATSDR, 1999).

El Hg se incorpora al agua por drenajes de aguas de depósitos naturales, de basureros o actividad volcánica y por degradación normal de minerales de las rocas. Cantidades traza de Hg son solubles en cuerpos de agua, donde las bacterias, hongos y el fitoplancton en el océano convierten el Hg inorgánico en metilmercurio (orgánico), la forma más tóxica (ATSDR, 1999), el cual se acumula en cantidades significativas en las cadenas alimenticias. Así, los organismos acuáticos toman el metal y lo retienen en su forma metilada en los tejidos; la proporción absorbida depende de la especie y del tipo de ambiente, así como de los procesos de metilación y demetilación (Jonnalagadda y Prasada, 1993).

En general, el metilmercurio es absorbido y retenido por los organismos debido a su gran afinidad por los grupos sulfhídricos, por lo tanto una gran cantidad se enlaza a proteínas y otros constituyentes tisulares y no es excretado fácilmente (Jonnalagadda y Prasada, 1993). En comparación con el Hg inorgánico, la absorción de metilmercurio a través de los alimentos y el agua es mucho más eficiente y esto se debe en gran parte al comportamiento lipofílico del metilmercurio, que favorece el paso a través de las membranas celulares y que resulta en una distribución proporcionada de Hg en los organismos (ATSDR, 1999), por el contrario otros elementos, que tienen mayor afinidad por las

proteínas son lipofóbicos y se acumulan en mayor cantidad en las vísceras (Eisler, 1994).

La biomagnificación del metilmercurio en las cadenas alimentarias se caracteriza por un enriquecimiento en el predador en comparación con la presa, dependiendo del tipo de ecosistema, nivel trófico, el tamaño del animal o la edad. Como resultado de esta biomagnificación se encuentran entonces altos niveles en las especies predatorias, así como en aquellos peces de mayor tamaño y de mayor edad (ATSDR, 1999; Jonnalagadda y Prasada, 1993), precisamente los tiburones que viven muchos años y que pueden alcanzar grandes tallas, tienden a tener los niveles de Hg más altos en sus cuerpos (Storelli et al., 2003).

II.4.2. Arsénico

El As es un elemento ampliamente distribuido en la corteza terrestre, se encuentra en el ambiente combinado con oxígeno, cloro, azufre (inorgánico) o con carbono e hidrógeno (orgánico) (ATSDR, 2000).

El As inorgánico (más tóxico) está presente en el suelo y las rocas particularmente asociadas con minerales de cobre y de plomo; también puede originarse de las erupciones volcánicas. Procesos industriales, tales como los de minería, metalurgia, producción de vidrio y en general, todos aquellos que involucran combustión contribuyen a la liberación del As en forma de polvo, el cual

es depositado por sedimentación, lixiviación o arrastre. Las partículas de As en el aire son transportadas por el viento a grandes distancias y con la lluvia son incorporadas al suelo, también puede en parte disolverse en el agua contaminando lagos, ríos y fuentes subterráneas (ATSDR, 2000). Las principales reservas de As son el magma, los sedimentos, las profundidades del océano y la tierra, desde donde es movilizado a la troposfera por procesos tanto naturales como antropogénicos (Eisler, 1994).

En el medio ambiente el As puede oxidarse y/o reducirse, lo cual es un factor muy importante en su ciclo. En el ambiente marino, es adsorbido por los óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso y puede ser acumulado por el zooplancton, las algas y otros organismos. Algunos organismos marinos convierten estos compuestos inorgánicos en compuestos orgánicos de menor toxicidad (arsénico metilado) siendo éstos los que se encuentran presentes en mayor grado, por lo cual es posible encontrar en muchas especies de plantas y animales marinos altas concentraciones de As sin que éste sea perjudicial. El As orgánico es eliminado rápidamente por peces y otros organismos acuáticos (Eisler, 1994). Cabe notar, que es bioconcentrado por los organismos, sin embargo no es biomagnificado en las cadenas alimentarias acuáticas, siendo más sensibles los organismos en sus primeros estadios de vida.

Hay una variación considerable en la concentración total de As entre diferentes especies y esto depende de diversos factores; bióticos (especies, sexo, edad, tejido muestreado, dieta, metabolismo) y abióticos (temperatura, localización específica y diferencias geológicas) los cuales pueden afectar la acumulación en los organismos marinos. Entre los diferentes factores ecológicos y fisiológicos, la dieta y la posición en la cadena alimentaria son determinantes (Cabana y Rasmussen, 1994). Las especies acuáticas más sensibles a los efectos nocivos son algunas algas marinas, donde se ha reportado un menor crecimiento y malformaciones.

III. OBJETIVOS

III.1. Objetivo General

Analizar los niveles de mercurio y arsénico en tejido muscular y hepático de *Rhinoptera steindachneri* en el Alto Golfo de California provenientes de la captura en la pesca artesanal.

III.2. Objetivos específicos

- Encontrar evidencias de exposición a estos elementos en rayas.
- Determinar si las concentraciones de Hg encontradas en tejido muscular sobrepasan los límites establecidos por la Norma Oficial Mexicana NOM-031-SSA1-1993 para consumo humano.
- Establecer si existe selectividad en la acumulación de Hg y As por alguno de los tejidos.
- Determinar si existen diferencias en las concentraciones de Hg y As con respecto a la talla y sexo de los organismos.
- Determinar si existe alguna similitud en la tendencia que presentan las concentraciones de los elementos propuestos para los organismos.

IV. METODOLOGÍA

IV.1. Área de recolecta

El Alto Golfo de California, se localiza en la parte Norte del Golfo, entre los 31 y 32° de latitud Norte y entre los 113 y 115° de longitud Oeste (Figura 1), abarcando el estado de Sonora y Baja California. Al noreste se encuentra ubicado el poblado de Puerto Peñasco, en Sonora (zona desértica) y al noroeste está ubicado el poblado de San Felipe, en Mexicali, B.C. Esta zona se caracteriza por la alta turbidez debido a la presencia de arcillas, ya que predomina un mar somero de fondo lodoso y arenoso (Wells et al., 1981). En esta región norte del Golfo de California se registra un ciclo de mareas diurnas y semidiurnas, es decir dos mareas bajas y dos altas por día, las cuales alcanzan amplitudes de 6.95 a 10 m. Debido a las mareas en esta zona, se efectúa una fuerte mezcla, quedando al descubierto extensiones de hasta 1 km en la región del Delta del Colorado (Lepley et al., 1975).

El clima del Alto Golfo de California es seco ya que está altamente influenciado por los desiertos que lo rodean; se presentan dos estaciones, la fría de noviembre a mayo y la cálida de junio a octubre (Álvarez-Borrego et al., 1975).

La temperatura superficial del área es altamente variable, las fluctuaciones diurnas son máximas en los meses de invierno, con un promedio de 19 °C en

enero y durante verano son mínimas con un promedio de 10 °C durante agosto (Hendrickson, 1973). En diciembre se registran temperaturas mínimas de 8.5 °C y en agosto las máximas de hasta 32.6 °C.

La salinidad es bastante alta, la máxima de 41 en julio y la mínima de 35 en octubre y se registran en la parte norte. Debido a que ya no existe casi ningún aporte de agua dulce del río Colorado se presenta una respuesta contraria a la que se debería observar, por esto es considerado como un antiestuario. En pocas ocasiones del año se presentan valores más bajos cuando hay precipitación, sin embargo la evaporación supera la precipitación (Álvarez-Borrego et al., 1973).

IV.2. Trabajo de campo

Se tomaron muestras de tejido muscular y hepático de 35 rayas de la especie *Rhinoptera steindachneri* (Figura 2), procedentes de la pesca artesanal del Alto Golfo de California, trabajando con desembarques del puerto pesquero de San Felipe, en los meses de abril y mayo de 2006. Se tuvieron en cuenta dos rangos de tallas, organismos menores de 65 cm y organismos mayores de 75 cm de ancho de disco, donde los del primer grupo fueron clasificados como organismos juveniles (inmaduros) y los del segundo grupo como organismos adultos (maduros), con base en un estudio de la biología reproductiva de esta especie realizado en el Golfo de California y Bahía Almejas por Bizarro et al. (2007) donde proponen que los machos y hembras maduran a los 69 y 70 cm, respectivamente.

En este estudio se dejó un rango de 10 cm entre los dos grupos, para evitar una posible variación. Se obtuvieron muestras de 17 organismos juveniles y 18 organismos adultos, a los cuales se les registró la especie, el sexo, la talla (ancho de disco) y el peso (Anexo 1).

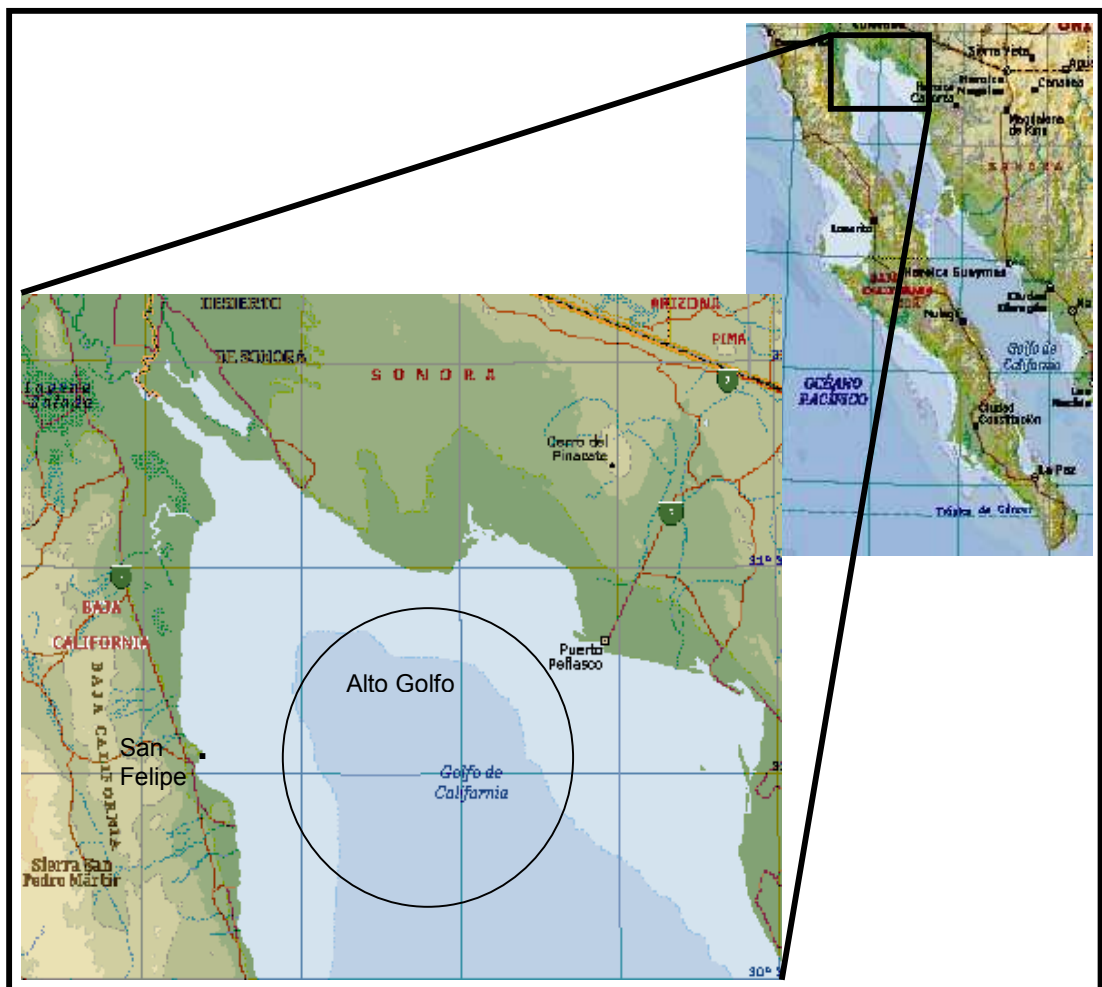


Figura 1. Ubicación del área de estudio (Alto Golfo de California), zona de pesca y puerto de desembarque (San Felipe).

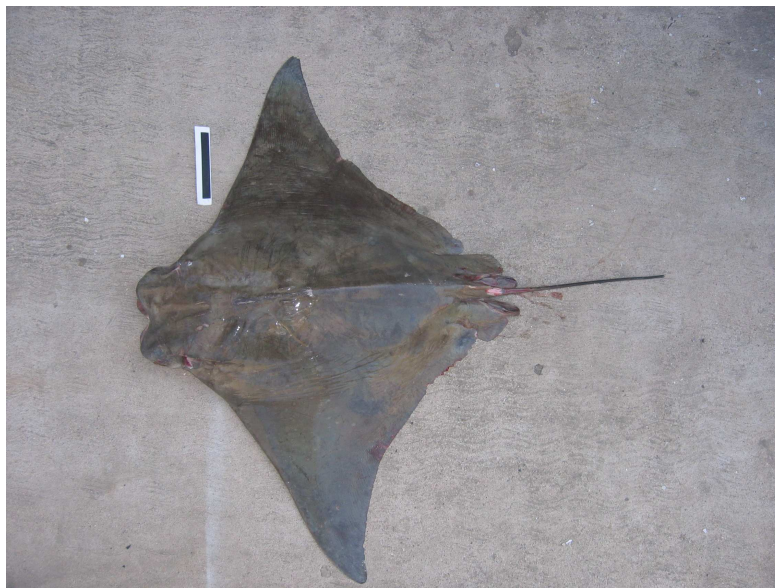


Figura 2. Especie de estudio *Rhinoptera steindachneri* (raya gavilán).

Las muestras de tejidos fueron tomadas en campo, antes de que los pescadores evisceraran los organismos. Las muestras de tejido muscular fueron extraídas de la parte dorsal de cada organismo y las muestras de hígado se extrajeron una vez eviscerado el animal (Figura 3), removiendo un aproximado de 10 g de cada tejido. Cada muestra fue lavada con agua destilada y desionizada (H₂ODD) y fueron puestas en bolsas plásticas previamente lavadas mediante técnicas “limpias” para evitar la contaminación de las muestras (Lares-Reyes, 1988). Posteriormente se conservaron congeladas a -10 °C para su traslado al laboratorio donde se realizaron los análisis químicos.



Figura 3. Extracción de las muestras de tejido (músculo e hígado).

IV.3. Trabajo de laboratorio

Todos los procedimientos (lavado de material, procesamiento de muestras y detección de los elementos) fueron llevados a cabo en el laboratorio de Biogeoquímica de elementos traza del CICESE.

IV.3.1. Lavado del material

El material fue lavado mediante técnicas limpias con el fin de evitar la contaminación de las muestras. Las bolsas en que se recolectaron las muestras en el campo fueron puestas en ácido clorhídrico (HCl) al 10% v/v (grado reactivo, Fermont) durante 24 h, se enjuagaron tres veces con H₂O y finalmente se pusieron a secar bajo una campana provista de aire filtrado y de flujo laminar (clase 100) por 24 h.

Todos los frascos plásticos utilizados fueron de polietileno de alta densidad y fueron lavados inicialmente con jabón Citranox ® al 2% v/v (libre de fosfatos) y fueron puestos en una estufa (THELCO) a 60 °C durante 12 h; se vació el contenido y se lavaron con agua unas cuatro veces hasta que dejó de salir espuma, la última lavada se realizó con H₂ODD. Posteriormente se llenaron con HCl al 50% v/v, se metieron al horno 12 h y se lavaron tres veces con H₂ODD. Finalmente se llenaron con ácido nítrico (HNO₃) al 0.5% v/v (Omnitrace ® o Instrumental Grade, EM Science), se metieron al horno 12 h, se enjuagaron tres veces con H₂ODD y se pusieron a secar bajo la campana de flujo laminar durante 24 h dentro de un cuarto “limpio”.

IV.3.2. Procesamiento de las muestras

Para la obtención de la concentración de los elementos, se tuvieron en cuenta tres pasos a seguir: liofilización y homogenización, digestión y detección.

IV.3.2.1. Liofilización y homogenización

Inicialmente las muestras se descongelaron y se lavaron con H₂ODD para cortar una parte del tejido en pequeños trozos con un bisturí de acero inoxidable. Cada muestra fue puesta en frascos plásticos de 30 ml previamente etiquetados y pesados en una balanza analítica Denver XE-100 (e= 0.0001), una vez agregada la muestra se pesaron nuevamente para obtener el peso húmedo de cada muestra.

Posteriormente se pusieron a secar en un liofilizador (Labconco Modelo 75018-18) durante tres días y se pesaron nuevamente para obtener el peso seco. Cada muestra fue homogenizada triturando con un mortero de ágata.

IV.3.2.2. Digestión

IV.3.2.2.1. Digestión para mercurio

El proceso de digestión se llevó a cabo en un horno de microondas Milestone, modelo ETHOS TC, el cual consta de un rotor con 24 botellas y control de temperatura interna de los vasos (Figura 4).



Figura 4. Horno de microondas en el cual se realizó la digestión de Hg y As.

Inicialmente se pesaron en una navecilla aproximadamente 0.15 y 0.2 g de tejido seco (hígado y músculo respectivamente) y se adicionó la submuestra de tejido a cada botella. Este proceso consta de tres pasos: en el primer paso se adicionaron 8 ml de HNO₃ concentrado y se esperó 15 min para cerrar las botellas, se metieron al horno microondas y se corrió el programa 1 (Tabla II), terminado este programa se dejaron enfriar las botellas hasta una temperatura de 25 °C, se abrieron y se dejaron ventilar por 15 min para sacar el gas y pasar a la etapa siguiente. En el segundo paso se adicionaron 2 ml de H₂O₂ (Perdrogen ®, Riedel Haën), se dejó reaccionar por 15 min y se metieron de nuevo en el programa 1. Por último, en el tercer paso se adicionaron 2 ml de H₂O₂ concentrado y después de ventilar durante 15 min se metieron al horno y se corrió el programa 2.

Tabla II. Fases de operación del horno microondas para la digestión de Hg.

	Programa 1			Programa 2			
Fase	1	2	3	1	2	3	4
Tiempo (min)	10	10	10	10	20	30	10
Temp. (°C)	ambiente	95	---	ambiente	85 a 145	145	---
	a 95			a 85			

Terminado el proceso de digestión, cada solución resultante se vació en frascos de 60 ml previamente lavados y pesados, y se llevó a un volumen aproximado de 50 ml agregando HNO₃ al 0.2% v/v.

IV.3.2.2.2. Digestión para arsénico

El proceso de digestión se realizó de forma diferente para los dos tejidos. La digestión del músculo se realizó en vasos abiertos, se adicionaron 0.2 g de tejido muscular seco a matraces Erlenmeyer de 125 ml, se agregaron 4 ml de nitrato de magnesio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) al 40% m/v y se pusieron en una estufa a 80 °C durante toda la noche. Al día siguiente los matraces se pusieron en una plancha, llevando la temperatura lentamente hasta 450 °C (en un periodo de 6 horas aproximadamente), alcanzada esta temperatura se dejaron quemar por 6 h más. Se dejaron enfriar y se disolvieron con 25 ml de HCl al 35% v/v (grado Omnitrace, EMD chemicals), cada muestra fue puesta en botellas de 30 ml previamente pesadas, registrando el peso final.

La digestión del hígado se realizó en dos fases; la primera en botellas cerradas dentro del horno microondas y la segunda en vasos abiertos. Inicialmente se pesaron 0.2 g de tejido seco y se adicionó a cada botella la muestra y 5 ml de HNO_3 concentrado, se metieron al horno microondas y se corrió el programa 1 (igual al de Hg), se dejaron enfriar las botellas, se abrieron y se dejaron ventilar por 15 min. En el segundo paso se adicionaron 2 ml de H_2O_2 y se corrió el programa 3 (Tabla III), terminado este paso se dejaron enfriar y la solución resultante se transfirió a matraces Erlenmeyer de 125 ml (segunda fase) que se pusieron a secar en una plancha a una temperatura de 125 °C, continuando con el mismo procedimiento que para el tejido muscular,

anteriormente descrito. Finalmente cada muestra fue puesta en botellas de 30 ml previamente pesadas, registrando el peso final.

Tabla III. Fases de operación del horno microondas para la digestión de As.

Fase	Programa 1			Programa 3			
	1	2	3	1	2	3	4
Tiempo (min)	10	10	10	5	15	30	
Temp. (°C)	ambiente a 95	95	---	ambiente a 85	85 a 180	180	---

Posteriormente se realizó la reducción del As^{+5} a As^{+3} : en botellas de 15 ml se colocó 1 ml de la muestra, 1 ml de HCl concentrado y 1 ml de una mezcla de yoduro de potasio y ácido ascórbico ($\text{KI}:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) al 10% m/v. Pasada una hora se ajustó el volumen a 10 ml con 2 ml de H_2O y 5 ml de HCl al 25% v/v y se registró el peso final. Cada muestra ya reducida fue diluida 10 veces con HCl al 25% v/v, para realizar la lectura.

IV.3.2.3. Detección

La determinación de la concentración de los elementos (Hg y As) se realizó con un espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito (Perkin Elmer modelo Analyst 600), adaptado a un generador de vapor/hidruros (Perkin Elmer modelo FIAS 100) (Figura 5), alimentado con gas Argón y con una lámpara para la

detección de cada elemento; con longitud de onda de 153.7 para Hg y de 197.2 para As.

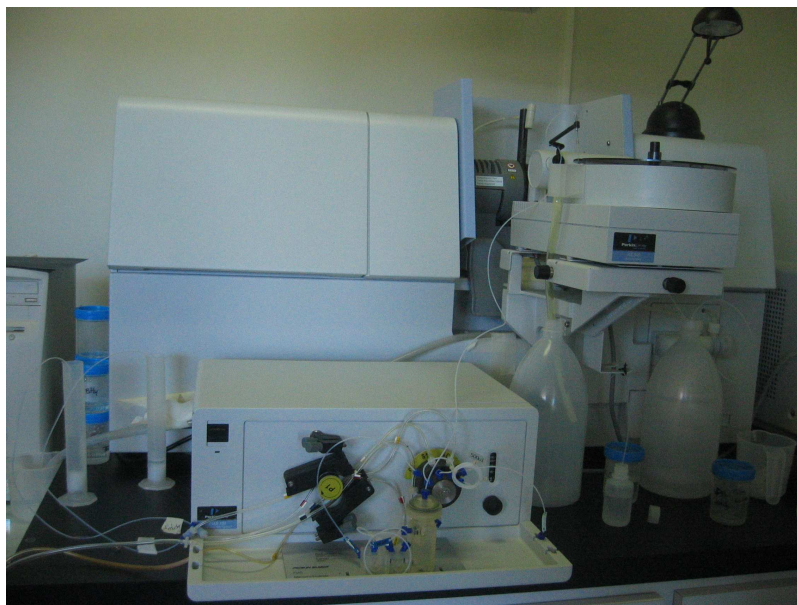


Figura 5. Espectrofotómetro de absorción atómica y generador de vapor/hidruros donde se realizó la detección de Hg y As.

El generador de vapor/hidruros consta de tres mangueras de entrada y dos de salida (desechos); la botella que contenía la muestra se puso en una de las mangueras de entrada, en las otras dos mangueras se puso una solución de boro hidruro de sodio (NaBH_4 0.2% m/v en 0.05% m/v NaOH), el cual actúa como agente reductor y en la otra HNO_3 al 20% v/v (para leer Hg) y HCl al 16% v/v (para leer As), los cuales actúan como acarreadores. En este equipo se genera una reacción la cual produce un gas y así, mediante los vapores arrastrados al horno

de grafito en el espectrofotómetro se detecta el pico de absorbancia, registrando así la concentración del elemento. El programa del generador de vapor/hidruros para la inyección de la muestra y el programa de temperaturas para el análisis de Hg y As se presentan en las tablas IV y V.

Tabla IV. Programa de inyección de la muestra para Hg y As (FIAS program).

Paso	Tiempo (s) (Hg – As)	Vel. Bomba 1	Vel. Bomba 2	Valve
Pre-llenado	15	100	0	Llenado
1	10 (15)	100	0	Llenado
2	5	100	80	Llenado
3	30 (50)	0	80	Inyección

Tabla V. Programa utilizado para la detección de Hg y As (Furnace program).

Paso	Temperatura (°C) (Hg – As)	° Rampa (s)	Duración (s)
Atrapamiento	150 – 400	1	50
Secado	150 – 400	1	20
Atomizado	1200 – 2100	0	5
Limpieza	2300 – 2300	1	3

Para calibrar el equipo se realizaron curvas de calibración, en el caso del Hg utilizando un blanco (HNO₃ al 20% v/v) y soluciones estándar de concentración

conocida del elemento a medir de 10 y 20 ppb de Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$) en HNO_3 al 20% v/v. Para la curva de calibración del As se utilizó un blanco (9 g de HCl al 35% v/v, 5 g de $\text{KI}:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ al 10% m/v y 36 g de HCl al 35% v/v) y se prepararon estándares de 5, 10, 20 y 30 ppb de As con la misma solución del blanco de calibración.

IV.3.2.4. Control de calidad

Se utilizó un material de referencia certificado de National Research Council Canada (Dorm-2 para músculo y Dolt-3 para hígado) con el fin de evaluar el rendimiento del método analítico, el cual proviene de una muestra de tejido muscular de *Squalus acanthias*, una especie de tiburón, con una concentración conocida para diferentes elementos. El porcentaje de recuperación para cada elemento, obtenido a partir de la concentración del material de referencia certificado estuvo en acuerdo con el valor certificado (Tabla VI).

Todos los ácidos utilizados para la digestión eran grado metal traza, el HNO_3 es el agente oxidante más comúnmente usado para digerir muestras orgánicas y disuelve la mayoría de metales formando nitratos solubles y el H_2O_2 es también un agente oxidante que si se adiciona al HNO_3 reduce el vapor nitroso y acelera la digestión de las muestras orgánicas subiendo la temperatura, además de que ayuda a digerir los lípidos recalcitrantes o refractarios.

Tabla VI. Valores obtenidos ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) a partir del material de referencia Dorm-2 y Dolt-3 (NRCC).

Elemento		No.	Valor	Valor
		pruebas	certificado	obtenido
Hg	Músculo	9	4.64 ± 0.26	3.83 ± 0.49
	Hígado	5	3.37 ± 0.14	2.95 ± 0.16
As	Músculo	6	18.64 ± 1.1	13.75 ± 1.64
	Hígado	4	10.2 ± 0.5	6.98 ± 0.35

Para cada corrida de digestiones de Hg y As se realizó una prueba con material de referencia para determinar el porcentaje de recuperación del procedimiento. Al mismo tiempo se realizó una prueba de un blanco (adicionando los ácidos utilizados en la digestión), para calcular el error que pudiera haber por contaminación al agregar los ácidos. Estos valores estuvieron entre 0.079 y 0.38 ppb ($\mu\text{g kg}^{-1}$), ya que el límite de detección (LD) calculado que es tres veces la desviación estándar del blanco metodológico fue de 0.079 ppb para el Hg y de 0.384 ppb para el As.

IV.4. Procesamiento de los datos

La determinación de la concentración de cada elemento en las muestras se realizó de la siguiente manera: inicialmente al valor obtenido por el espectrofotómetro se le resta la lectura obtenida del blanco metodológico para

eliminar cualquier aporte de metales. Ese valor se multiplica por el volumen de la muestra obteniendo de la digestión para saber cuánto hay en toda la botella y se divide por el peso de tejido seco digerido; de esta manera se obtiene la concentración en ng kg^{-1} la cual se divide por mil para así obtener la concentración de cada elemento como $\mu\text{g g}^{-1}$ (ppm) peso seco.

Cabe mencionar que la concentración del elemento en peso seco equivale aproximadamente a cinco veces la concentración en peso húmedo, debido a que el porcentaje de humedad en tejido muscular es alrededor del 80%.

IV.5. Análisis estadístico

Inicialmente los datos fueron analizados por una prueba de normalidad (test Kolmogorov-Smirnov) y como los datos fueron normales ($p > 0.05$), se realizaron pruebas paramétricas.

Se realizaron análisis de correlación para ver los cambios en la concentración de los elementos para cada tejido en relación con la talla de los organismos, teniendo en cuenta todos los organismos y diferenciando por sexos.

Para observar si habían diferencias en la acumulación de cada elemento entre juveniles y adultos y para ver si existían diferencias de concentración entre los dos tejidos y entre sexos, se realizaron análisis de varianza de dos y tres vías

(ANOVA) ya que estos permiten ver las diferencias entre grupos, seguido de pruebas *a posteriori* (Tukey) para ver dónde estaban las diferencias. Esto se realizó con todo el conjunto de datos y separando por sexos.

Se realizaron además pruebas de comparación de pendientes, para ver el comportamiento de los valores para cada elemento en los dos tejidos y análisis de covarianza, para ver si había diferencias significativas entre los dos tejidos para cada elemento, y finalmente se utilizaron análisis de correlación para observar la respuesta de los dos elementos. Todos los análisis se realizaron con el programa Statistica 6.0.

V. RESULTADOS

Los 35 organismos fueron clasificados como juveniles o adultos, teniendo en cuenta su talla (ancho de disco). En la Tabla VII se presenta la información correspondiente a los datos registrados para cada grupo.

Tabla VII. Datos de los organismos recolectados.

	Juveniles	Adultos
No. de organismos	17	18
No. machos y hembras	9 y 8	3 y 15
Intervalo de talla (cm)	42- 64	75-91
Talla promedio (cm)	57.7	84.3
Intervalo de peso (kg)	1.1-6.5	8-16
Peso promedio (kg)	3.3	12.4

El porcentaje de humedad promedio calculado para las 35 muestras de músculo y 35 de hígado fue de 80 y 50%, respectivamente. Por lo tanto, la concentración del elemento analizado (Hg o As) reportado en peso seco equivale aproximadamente a cinco veces la concentración respectiva en peso húmedo en músculo y a dos veces en hígado, esto en el caso de hacer comparaciones con los límites establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-031-SSA1-1993 o por otras organizaciones internacionales, los cuales están definidos para peso húmedo.

Inicialmente se observa que hay una relación lineal altamente significativa entre la talla y el peso de los organismos ($r^2 = 0.91$, $P < 0.001$, Figura 6), por lo cual se decidió trabajar con la talla (ancho de disco de las rayas) para hacer los análisis posteriores, ya que la mayoría de trabajos la usan y es más fácil hacer comparaciones.

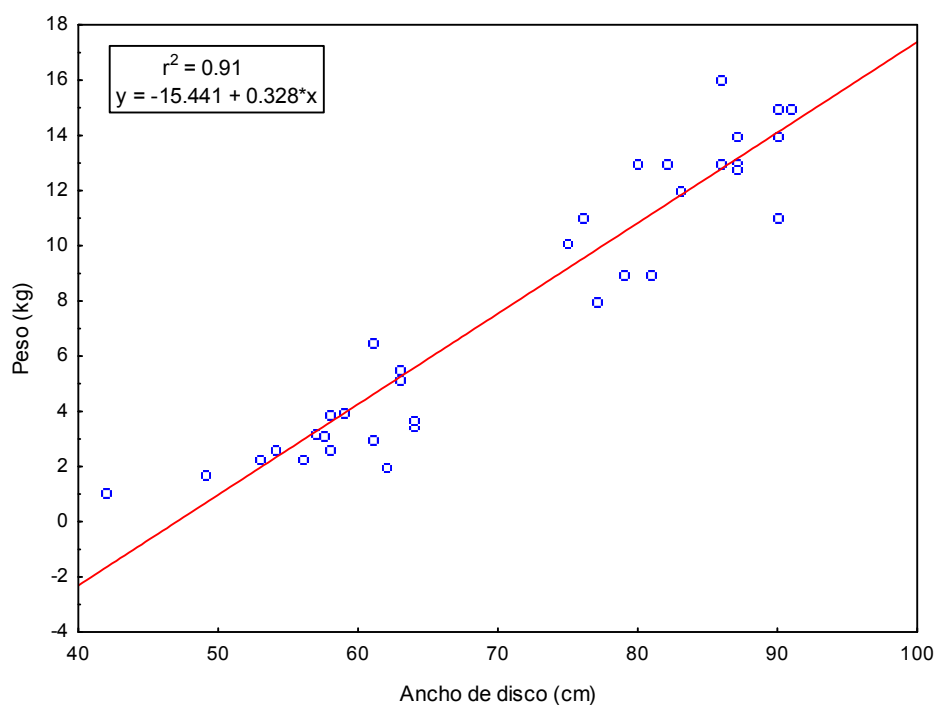


Figura 6. Relación de la talla contra el peso de los organismos.

V.1. Concentración de Mercurio

Para los análisis de Hg se tomaron en cuenta muestras de todos los organismos recolectados; es decir 35 muestras de músculo y 35 de hígado de

Rhinoptera steindachneri, la concentración de Hg para cada uno de los tejidos se resume en la Tabla VIII.

Tabla VIII. Concentración de Hg y As ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en músculo e hígado de *Rhinoptera steindachneri*.

Grupo	No. org. (Hg-As)	Tejido		Elemento	
				Hg	As
Juveniles	17 – 14	Músculo	Promedio	0.2041	21.6825
			Desv. Std.	0.0763	10.7863
			Mínimo	< LD	5.0378
			Máximo	0.2836	32.9882
	17– 17	Hígado	Promedio	0.1300	35.0121
			Desv. Std.	0.1419	7.8946
			Mínimo	< LD	20.9890
			Máximo	0.5829	54.2208
Adultos	17 – 14	Músculo	Promedio	0.4130	59.9200
			Desv. Std.	0.1137	26.5864
			Mínimo	0.2430	15.1354
			Máximo	0.6465	99.2269
	18 – 18	Hígado	Promedio	0.3011	46.3010
			Desv. Std.	0.2186	18.2487
			Mínimo	0.1068	27.2360
			Máximo	0.7463	101.7556

Las concentraciones de Hg en músculo e hígado presentan valores más altos en los organismos adultos en comparación a los juveniles. En la Figura 7 se puede observar que las medias entre los dos grupos se encuentran bastante separadas y aunque los valores máximos se hayan encontrado en hígado (0.74 y 0.75 $\mu\text{g g}^{-1}$, Figura 8), las concentraciones promedio obtenidas para este tejido (0.13 y 0.30 $\mu\text{g g}^{-1}$; juveniles y adultos, respectivamente) son aproximadamente la mitad de las obtenidas para músculo (0.20 y 0.41 $\mu\text{g g}^{-1}$ juveniles y adultos, respectivamente). Además de esto la variabilidad de los datos fue mayor en hígado tanto en juveniles como en adultos lo cual se ve reflejado por una desviación estándar mayor (Tabla VIII; Figura 7).

Mediante un ANOVA de dos vías (concentración de Hg – grupos, tejidos) se pudo comprobar que existen diferencias significativas entre grupos, es decir entre machos y hembras ($F= 28.78$, $P< 0.001$) y entre tejidos, es decir músculo e hígado ($F= 6.90$, $P< 0.01$) y mediante pruebas *a posteriori* se encontró, que las diferencias sólo se dan entre juveniles y adultos para la concentración de Hg en músculo (Tukey, $P< 0.001$) e hígado (Tukey, $P< 0.01$), pero no se encontraron diferencias significativas para la concentración de Hg entre músculo e hígado en juveniles, ni en adultos (Tukey, $P> 0.05$; Figura 7).

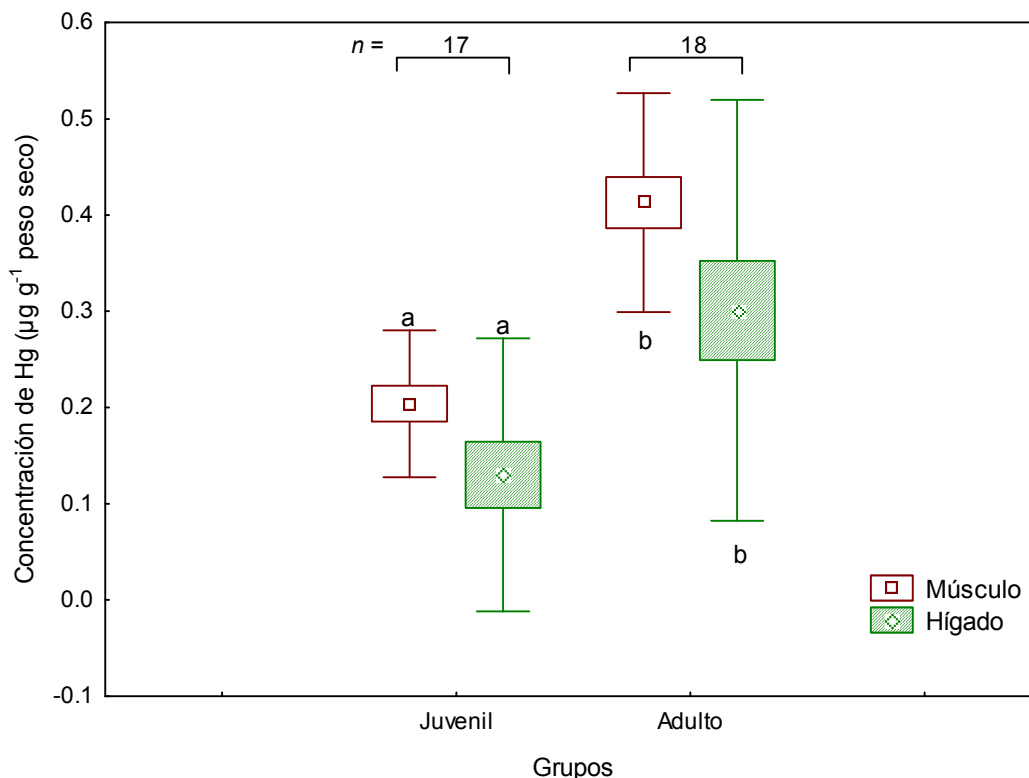


Figura 7. Concentración media de Hg en juveniles y adultos para los dos tejidos y su respectivo error estándar (caja: media \pm ES) y desviación estándar (alambres: media \pm DS). Letras iguales significa que no hubo diferencias significativas (prueba de Tukey); n : número de muestras.

El análisis de correlación muestra que existe una relación directa entre la talla de los organismos y la concentración de Hg en músculo ($r= 0.79$, $P< 0.001$) e hígado ($r= 0.34$, $P< 0.05$); sin embargo ésta última no es muy alta, ya que al hacer una regresión lineal sólo el 11% de los datos están siendo explicados por la variable independiente que en este caso es el ancho de disco (Figura 8), pero si sacamos los valores del organismo más pequeño (porque presenta valores disparados en comparación a los demás juveniles) la relación aumenta

principalmente en hígado ($r = 0.80$ y 0.50 , $P < 0.01$, músculo e hígado respectivamente) (Figura 9).

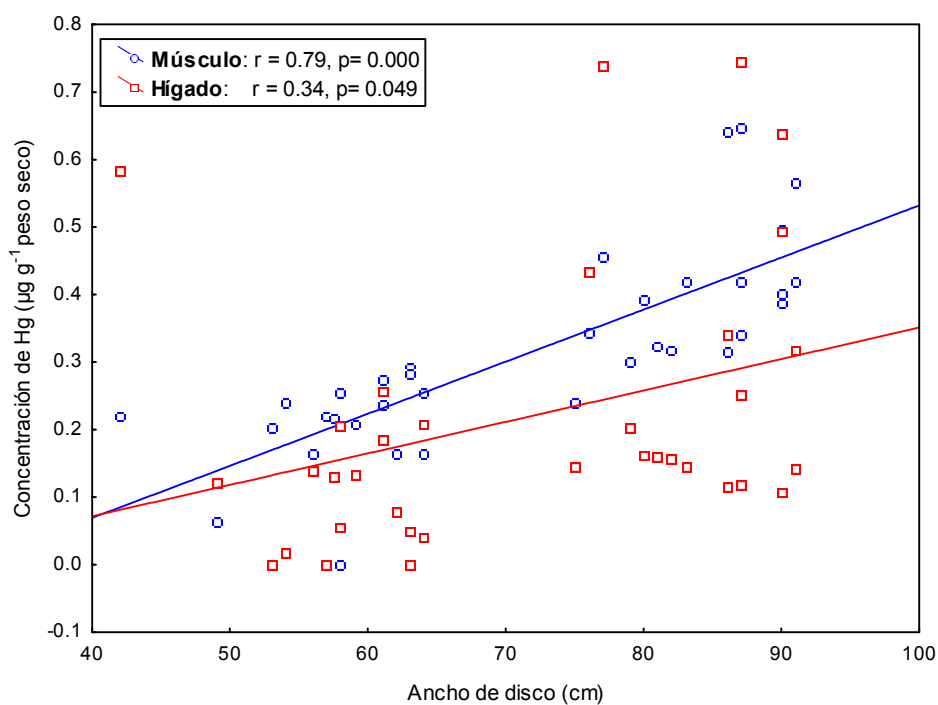


Figura 8. Efecto del aumento de la talla en la concentración de Hg en músculo e hígado de *Rhinoptera steindachneri*.

La comparación de las pendientes (Figura 8 y 9) tomando en cuenta todos los organismos sin diferenciar entre juveniles y adultos ni entre machos y hembras nos dice que las pendientes son homogéneas ($F = 0.47$, $P > 0.05$) y mediante un análisis de covarianza se encontró que sí existen diferencias significativas entre las concentraciones de Hg en músculo e hígado ($F = 24.15$, $P < 0.001$); lo mismo se

observó al realizar los análisis sacando los datos del organismo más pequeño, por lo cual no se presentan los valores.

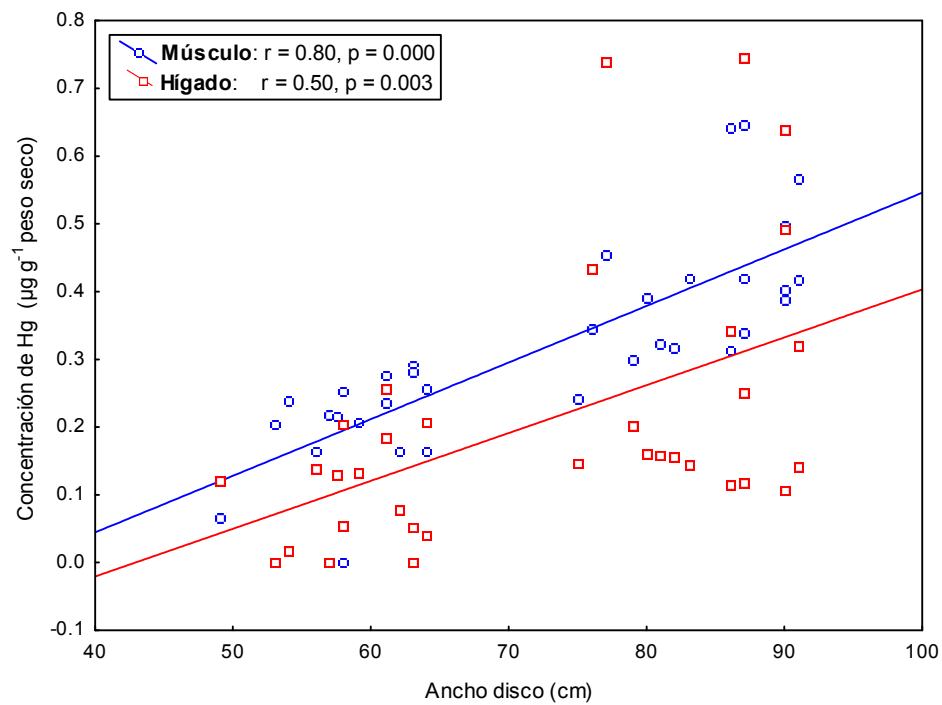


Figura 9. Efecto del aumento de la talla en la concentración de Hg en músculo e hígado de *Rhinoptera steindachneri* sacando al organismo más pequeño.

V.1.1. Comparación de la concentración de Hg entre machos y hembras

Las concentraciones promedio de Hg en músculo e hígado tanto en machos como en hembras presentan valores más altos en los organismos adultos en comparación a los juveniles, además la concentración de Hg en hígado para machos adultos presenta un rango de variación amplio y el error estándar es grande (Figura 10).

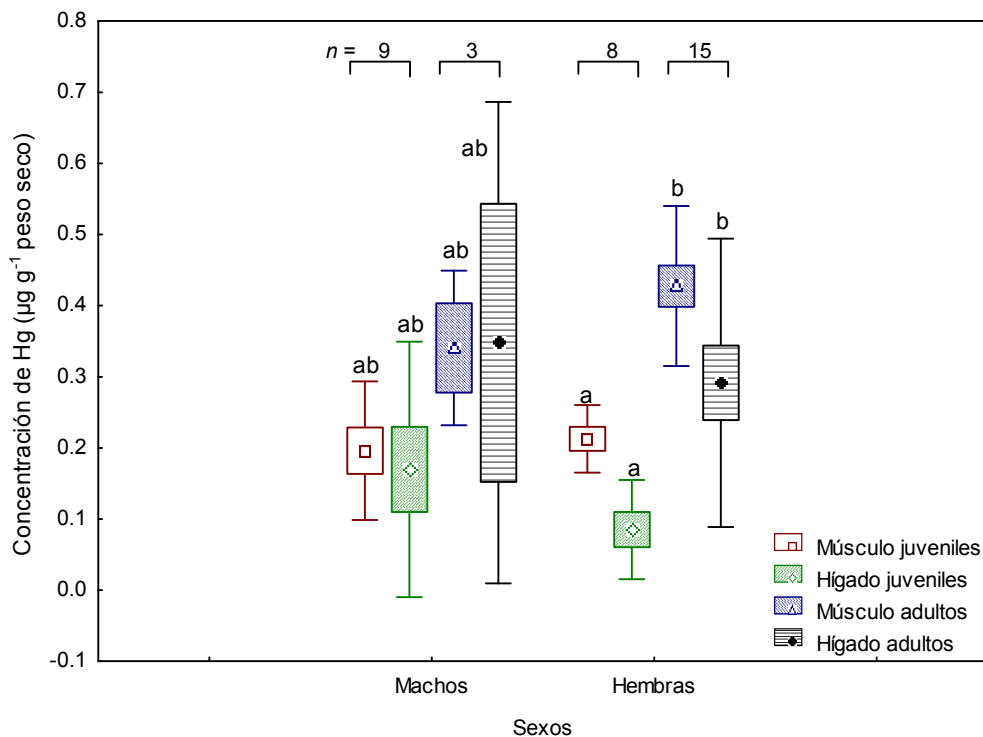


Figura 10. Concentración media de Hg en músculo diferenciando entre machos y hembras y su respectivo error estándar (caja: media \pm ES) y desviación estándar (alambres: media \pm DS). Letras iguales significa que no hubo diferencias significativas (prueba de Tukey); n : número de muestras.

Mediante un ANOVA de tres vías (concentración de Hg – tejidos, grupos, sexos), incluyendo ahora la variable sexo se pudo comprobar que aunque no existen diferencias significativas entre sexos ($F= 0.05$, $P>0.05$), ni entre las interacciones totales de las tres variables ($F= 0.06$, $P>0.05$); al realizar pruebas *a posteriori* para ver la interacción entre estas tres variables pero ahora de forma no tan general, se encontró que dentro del grupo de machos no se dan diferencias significativas, ni entre tejidos, ni entre grupos (Tukey, $P>0.05$), mientras que dentro

del grupo de hembras sí se dan diferencias significativas entre juveniles y adultos para la concentración de Hg en músculo (Tukey, $p < 0.05$) e hígado (Tukey, $P < 0.05$) (Figura 10). Tampoco se observan diferencias significativas para ninguno de los dos tejidos (músculo e hígado por separado) al comparar entre juveniles de ambos sexos (Tukey, $P > 0.05$), ni entre adultos de ambos sexos (Tukey, $P > 0.05$). Estos resultados son iguales si se realizan sacando al organismo más pequeño.

La Figura 11 muestra la concentración de Hg para cada uno de los tejidos tanto para machos como para hembras, pero sin diferenciar entre juveniles y adultos. El análisis de correlación muestra que existe una relación directa entre la talla de los organismos y la concentración de Hg en músculo para hembras ($r = 0.78$, $P < 0.001$) y para machos ($r = 0.62$, $P < 0.05$); también para la concentración de Hg en hígado para hembras ($r = 0.54$, $P < 0.01$), pero no para machos ($r = 0.09$, $P > 0.05$). Al sacar al organismo más pequeño se obtiene lo mismo y a pesar de que el coeficiente de correlación entre la talla y la concentración de Hg en hígado de machos aumenta de 0.09 a 0.44, tampoco existe una relación significativa entre estas dos variables ($P > 0.05$) (Figura 12).

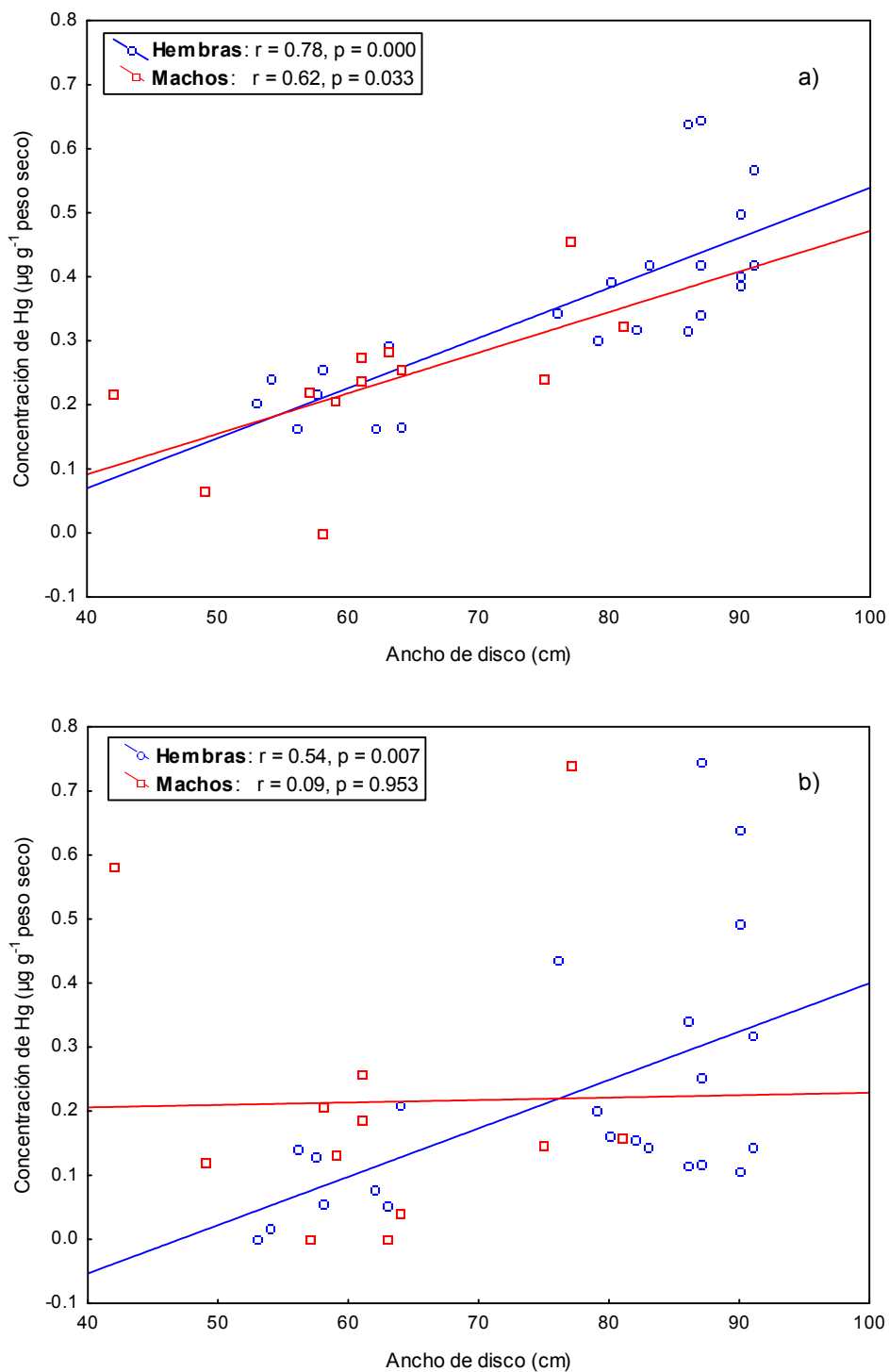


Figura 11. Relación de la concentración de Hg y la talla de los organismos separados por sexo. a) En músculo, b) En hígado.

La comparación de las pendientes (Figura 11a y b), nos dice que son homogéneas tanto en músculo ($F= 0.18, P> 0.05$) como en hígado ($F= 1.89, P> 0.05$), pero mediante análisis de covarianza se encontró que no existen diferencias significativas en la tendencia de la concentración de Hg entre sexos en músculo ($F= 0.20, P> 0.05$), ni en hígado ($F= 0.94, P> 0.05$); lo mismo se observó al realizar los análisis sacando los datos del organismo más pequeño, por lo cual no se presentan los valores.

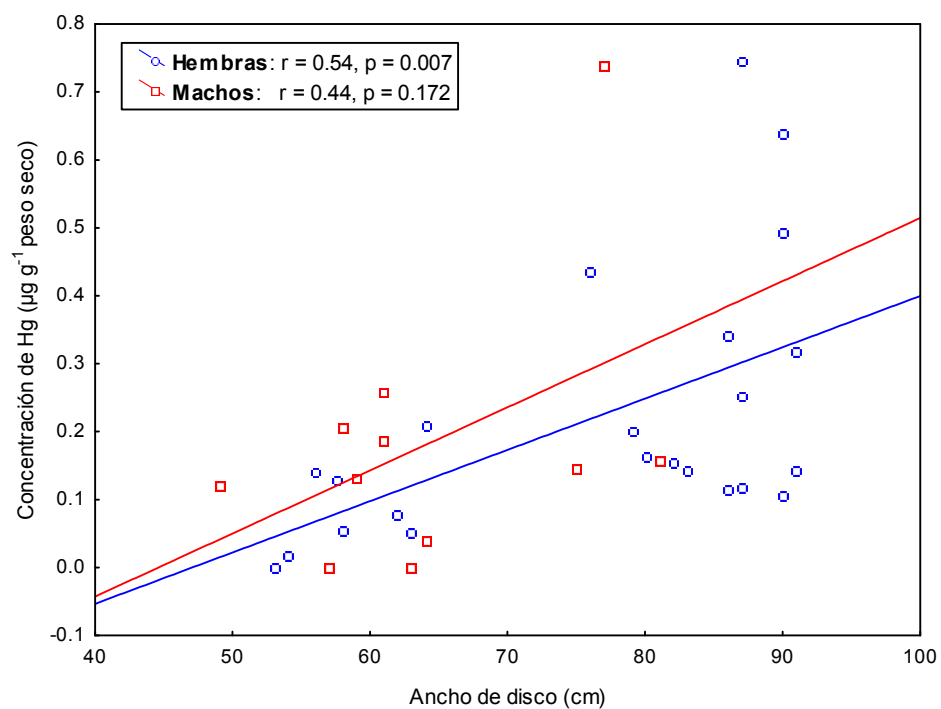


Figura 12. Relación de la concentración de Hg en hígado y la talla de los organismos separados por sexo, sacando al organismo más pequeño.

A diferencia de hacer un análisis de dos vías (concentración de Hg – grupos, sexos) en donde se observa que existen diferencias significativas para la concentración de Hg entre juveniles y adultos ($F= 21.45$, $P< 0.001$ y $F= 6.57$, $P< 0.05$; músculo e hígado, respectivamente), pero no entre machos y hembras ($F= 1.79$ y $F= 0.88$, $p>0.05$; músculo e hígado, respectivamente); si se realiza un análisis de una vía (concentración de Hg – grupos) se observa igualmente que hay diferencias entre juveniles y adultos ($t= -6.35$, $p< 0.001$ y $t= -2.73$, $p< 0.01$; músculo e hígado, respectivamente), pero al hacer el análisis entre la concentración de Hg - sexos, ahora se observa que hay diferencias entre machos y hembras para la concentración de Hg en músculo ($t= -2.55$, $p< 0.05$), aunque no para hígado ($t= -0.075$, $p> 0.05$). Y esto también se observa al realizar los análisis sin los valores del organismo más pequeño.

V.2. Concentración de Arsénico

Para los análisis de As en músculo se utilizaron 30 muestras (15 de juveniles y 15 de adultos) y para hígado se tomaron en cuenta nuevamente todas las muestras (17 de juveniles y 18 de adultos), la concentración de As para los dos tejidos se resume en la Tabla VIII.

Las concentraciones de As en los dos tejidos presentan valores más altos en los organismos adultos en comparación a los juveniles, las medias se encuentran bastante separadas para músculo (21.68 y 59.92 $\mu\text{g g}^{-1}$; juveniles y adultos, respectivamente) pero muy poco para hígado (35.01 y 46.30 $\mu\text{g g}^{-1}$; juveniles y adultos, respectivamente) (Tabla VIII, Figura 13).

En organismos juveniles, las concentraciones de As en músculo fueron menores a las encontradas en hígado, mientras que en los organismos adultos se observa lo contrario (Figura 13). La variabilidad de los datos fue mayor en los organismos adultos (desviación estándar mayor).

Mediante un ANOVA de dos vías (concentración de As – grupos, tejidos) se pudo comprobar que existen diferencias significativas entre grupos ($F= 29.93$, $P< 0.001$) pero no entre tejidos ($F= 0.006$, $P> 0.05$) y mediante pruebas *a posteriori* se encontró, que las diferencias sólo se dan entre juveniles y adultos para la concentración de As en músculo (Tukey, $P<0.001$) pero no en hígado (Tukey, $P>$

0.05), tampoco se encontraron diferencias significativas para la concentración de As entre músculo e hígado en juveniles, ni en adultos (Tukey, $P > 0.05$) (Figura 13).

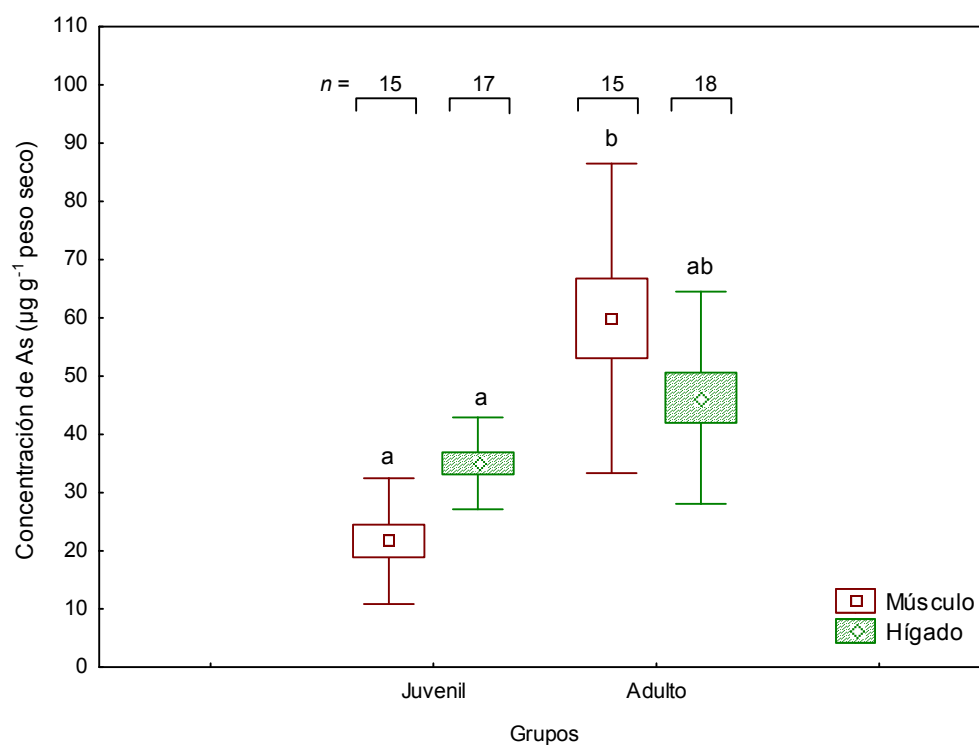


Figura 13. Concentración media de As en juveniles y adultos para los dos tejidos y su respectivo error estándar (caja: media \pm ES) y desviación estándar (alambres: media \pm DS). Letras iguales significa que no hubo diferencias significativas (prueba de Tukey); n : número de muestras.

El análisis de correlación muestra que existe una relación directa entre la talla de los organismos y la concentración de As en músculo ($r = 0.68$, $P < 0.001$) e hígado ($r = 0.36$, $P < 0.05$); sin embargo ésta última no es muy alta, ya que al hacer

una regresión lineal sólo el 13% de los datos están siendo explicados por la variable independiente (Figura 14).

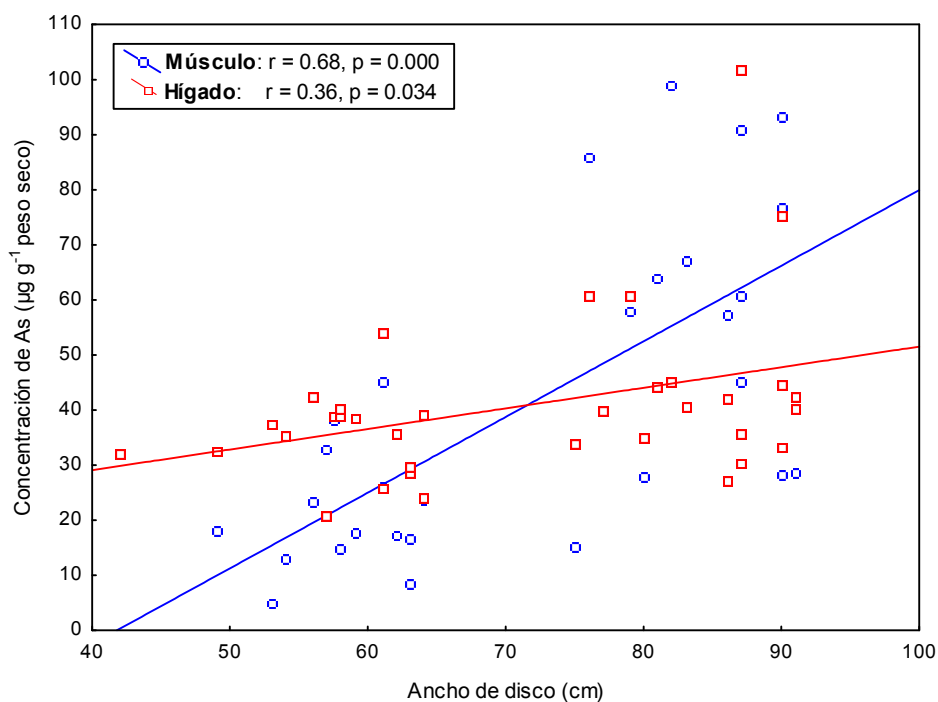


Figura 14. Efecto del aumento de la talla en la concentración de As en músculo e hígado de *Rhinoptera steindachneri*.

La comparación de las pendientes (Figura 14) tomando en cuenta todos los organismos sin diferenciar entre juveniles y adultos ni entre machos y hembras nos dice que las pendientes son diferentes ($F = 7.14$, $P < 0.01$) y mediante un análisis de covarianza se encontró que sí existen diferencias significativas entre las concentraciones de As en músculo e hígado ($F = 7.14$, $P < 0.01$).

V.2.1. Comparación de la concentración de As entre machos y hembras

Las concentraciones promedio de As en músculo e hígado tanto en machos como hembras presentan valores más altos en los organismos adultos en comparación a los juveniles (Figura 15). La concentración de As en músculo para machos adultos presenta un error estándar grande y la concentración de As en músculo de adultos, tanto de machos y hembras presentan un rango de variación amplio (15.14 - 63.89 y 28.21 - 99.23, respectivamente).

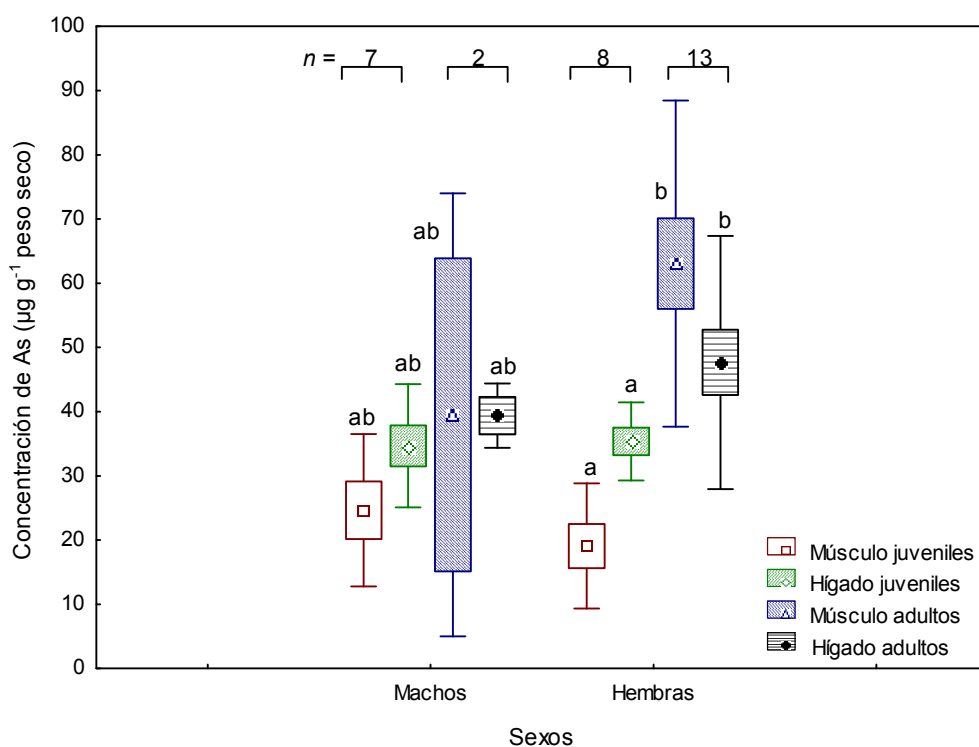


Figura 15. Concentración media de As en músculo diferenciando entre machos y hembras y su respectivo error estándar (caja: media \pm ES) y desviación estándar (alambres: media \pm DS). Letras iguales significa que no hubo diferencias significativas (prueba de Tukey); *n*: número de muestra.

Mediante un ANOVA de tres vías (concentración de As – tejidos, grupos, sexos), es decir incluyendo ahora la variable sexo se pudo comprobar que aunque no existen diferencias significativas entre sexos ($F= 1.48$, $P> 0.05$), ni entre las interacciones totales de las tres variables ($F= 0.77$, $P> 0.05$); al realizar pruebas *a posteriori* para ver la interacción entre estas tres variables se encontró, que dentro del grupo de machos no se dan diferencias significativas, ni entre tejidos, ni entre grupos (Tukey, $P> 0.05$), mientras que dentro del grupo de hembras sí se dan diferencias entre juveniles y adultos para la concentración de As en músculo (Tukey, $P< 0.001$) e hígado (Tukey, $P< 0.05$) (Figura 15). Tampoco se observan diferencias significativas para ninguno de los dos tejidos (músculo e hígado por separado) al comparar entre juveniles de ambos sexos (Tukey, $P> 0.05$), ni entre adultos de ambos sexos (Tukey, $P> 0.05$).

La Figura 16 muestra la concentración de As en cada uno de los tejidos tanto para machos como para hembras, pero sin diferenciar entre juveniles y adultos. El análisis de correlación muestra que existe una relación directa entre la talla de los organismos y la concentración de As en músculo para hembras ($r= 0.67$, $P< 0.001$), pero no para machos ($r= 0.46$, $P> 0.05$); tampoco se encontró una relación entre la talla y la concentración de As en hígado para hembras ($r= 0.31$, $P< 0.01$), ni para machos ($r= 0.32$, $P> 0.05$).

La comparación de las pendientes (Figura 16a y b), nos dice que son homogéneas tanto en músculo ($F= 0.40, P> 0.05$) como en hígado ($F= 0.0002, P> 0.05$), pero mediante análisis de covarianza se encontró que no existen diferencias significativas en la tendencia de la concentración de As entre sexos para músculo ($F= 0.09, P> 0.05$), ni para hígado ($F= 0.28, P> 0.05$).

Para el As, al contrario que para el Hg, da el mismo resultado el realizar un análisis de dos o de una vía. Si se realiza un análisis de dos vías (concentración de As – grupos, sexos) se observa que existen diferencias significativas para la concentración de As entre juveniles y adultos ($F= 10.20, P< 0.01$), pero no entre machos y hembras ($F= 0.95, P> 0.05$); y si se realiza un análisis de una vía (concentración de As – sexos) se observa que sólo hay diferencias entre juveniles y adultos, aunque sólo en músculo ($t= -4.61, P< 0.001$) no en hígado y ($t= -1.91, P> 0.05$), pero tampoco hay diferencias en la concentración de As entre machos y hembras ($t= -1.83$ y $t= -1.55, P> 0.05$ músculo e hígado, respectivamente).

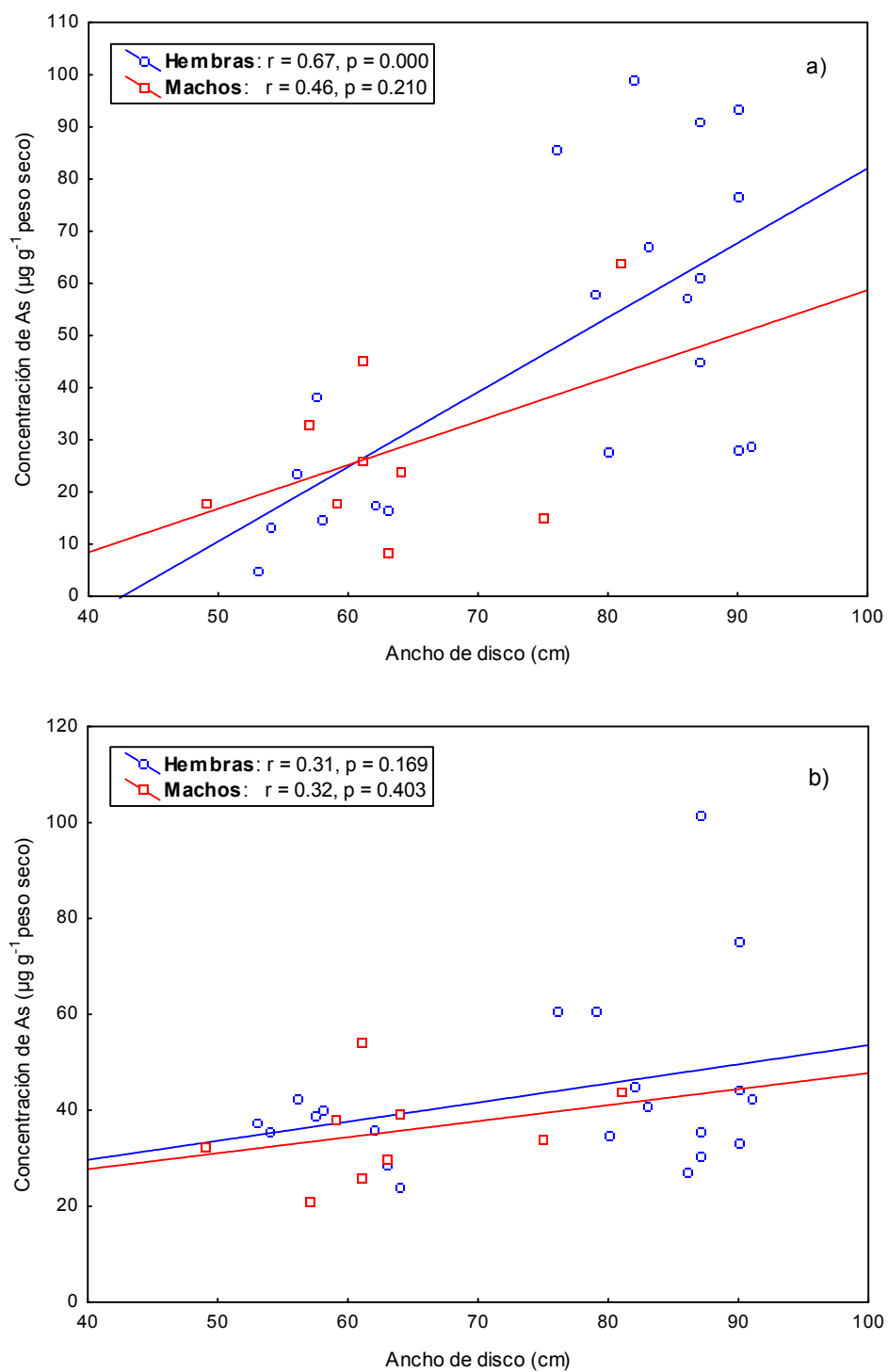


Figura 16. Relación de la concentración de As y la talla de los organismos separados por sexo. a) En músculo, b) En hígado.

VI. DISCUSIÓN

VI.1. Mercurio

Las concentraciones de mercurio detectadas en músculo e hígado de *R. steindachneri*, muestran la misma tendencia ya que los valores fueron aumentando con el tamaño y el peso de los organismos; esto indica que a medida que los organismos van creciendo, tienen la capacidad de ir acumulando una mayor cantidad de este elemento en sus tejidos y además de que, al alcanzar un mayor tamaño, les permite ingerir presas más grandes lo cual estaría directamente relacionado con una mayor capacidad de adquisición de mercurio (ver más adelante). Por lo tanto los altos coeficientes de correlación (r) encontrados, indican particularmente en el caso de mercurio en músculo, que hay una fuerte dependencia de los niveles de mercurio con respecto a la talla y se puede decir que entre el 50 y 80% de la variación total en los niveles de mercurio son atribuidos a diferencias en la talla de los organismos.

Los organismos fueron divididos en dos grupos de talla según la etapa de madurez (juveniles y adultos) para investigar la influencia del crecimiento en la bioacumulación, ya que la talla es considerada de importancia al determinar la tasa de procesos fisiológicos que influyen en la toma, distribución y eliminación de contaminantes (Gutermann et al., 1992). Diversos trabajos han demostrado que la acumulación de mercurio tiende a ser mayor en organismos de mayor talla.

Aunque este patrón de acumulación tiende a variar en función de la especie (Cadena-Cárdenas, 2004; Turoczy et al., 2000; Storelli et al., 2002), las concentraciones de mercurio en *R. steindachneri* presentaron una tendencia de asimilación lineal en relación a la talla de los organismos, lo cual coincide con lo reportado para esta misma especie dentro del Golfo de California por Cadena-Cárdenas (2004), sin embargo su número de muestra fue muy pequeño ($n= 2$). Esta misma tendencia de acumular mercurio se ha observado en otras rayas del Golfo de California como *Myliobatis californica*, *Gymnura marmorata*, *Dasyatis longus* (Cadena-Cárdenas, 2004), *Dasyatis zugerii* en Malasia (Law y Snight, 1991), *Gymnura australis*, *Himantura warnak*, *Rhinobatus armatus* y *Rhynchobatus djiddensis* en Australia (Denton y Breck, 1981); así mismo como en tiburones (Núñez-Nogueira, 1995; Cadena-Cárdenas, 2004; Lyle, 1984; Hornung et al., 1993; Marcovecchio et al., 1991; Turoczy et al., 2000).

Se ha demostrado también que la concentración de mercurio puede llegar a incrementarse exponencialmente con la longitud de los organismos, en rayas *Dasyatis brevis* (Cadena-Cárdenas, 2004) y en tiburones (Taguchi et al., 1979; Walker, 1976), lo cual indica que se está asimilando más rápido. Esta rápida acumulación puede provocar que los límites de tolerancia se sobrepasen produciendo una sobrecarga del sistema de regulación y es cuando pueden sobrevenir efectos agudos y crónicos para los organismos (Turoczy et al., 2000).

El mercurio entra a la cadena alimentaria a través de metilación bacteriana y va siendo biomagnificado a través del flujo de energía de un nivel trófico a otro. Lo cual podría explicarse si se tiene en cuenta que inicialmente los peces u otros organismos chicos ingieren metilmercurio en sus alimentos y por lo tanto el mercurio pasa a sus tejidos y cuando peces más grandes se comen a los más pequeños u otros organismos que contienen metilmercurio, la mayor parte de éste que se encontraba originalmente en el pez pequeño se acumulará en el pez más grande y por esta misma razón se deberían esperar concentraciones mayores en organismos depredadores.

Hay quienes sugieren que el hablar de correlación entre la talla y la concentración de mercurio, es consistente con el concepto de que el mercurio se bioacumula en los organismos por falta de un mecanismo regulatorio, cuando la tasa de acumulación supera al metabolismo y la excreción; y éste es un comportamiento común para elementos que son muy poco regulados (Turoczy et al., 2000; Evans et al., 1993; Morrissey et al., 2004) como es el caso del mercurio que se excreta poco y muy lentamente. Esto se hace evidente en rayas (Cadena-Cárdenas, 2004) y tiburones (Taguchi et al., 1979; Walker, 1976) en los que, como se mencionó anteriormente, su concentración aumenta con la talla lineal o exponencialmente, debido posiblemente a la falta de un mecanismo regulatorio eficiente. Así mismo se esperarían encontrar mayores concentraciones de mercurio en especies de los más altos niveles de la cadena alimentaria, como resultado de

la biomagnificación (Morrissey et al., 2004, Lyle, 1984). Sin embargo, esto no fue evaluado en este estudio, ya que no se analizaron organismos de los diferentes niveles tróficos.

Se sabe que las dos principales rutas de entrada de elementos traza a un organismo son por la piel, mediante contacto “directo” y a través del alimento, es decir, a través de la dieta de los organismos por contacto “indirecto” (Harris et al., 2003; Gutiérrez-Galindo, 1982). Esta última ha sido considerada por muchos autores como la principal ruta de asimilación (Storelli y Marcotrigiano, 2004, 2003; Vas et al., 1993; Cabana y Rasmussen, 1994; Lyle, 1984). Sin embargo la acumulación depende además de otros factores, como la anatomía, el metabolismo, el sexo y la edad de la especie, además de factores físicos como la temperatura, el oxígeno disuelto, el pH, y otros factores físico-químicos como el estado del elemento, la concentración en el medio y la salinidad (Gutiérrez-Galindo, 1982; Storelli et al. 2002) los cuales estarían influyendo también en la acumulación en los diferentes tejidos y aunque no todos estos factores fueron analizados en este estudio, deberían ser tomados en cuenta.

Es generalmente aceptado que el hígado acumula más elementos traza que el músculo (Núñez-Nogueira, 1995; Caurant et al., 1996; Pedlar y Klaverkamp, 2002; Storelli et al. 2003, 2005; Ruelas-Inzunza et al., 2000, 2003). Sin embargo, en este caso la acumulación de mercurio en *R. steindachneri* fue significativamente

menor en hígado tanto en juveniles como en adultos (0.13 y $0.30 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco en hígado y 0.20 y $0.41 \mu\text{g g}^{-1}$ en músculo; valores promedio para juveniles y adultos, respectivamente) y aunque es un patrón de distribución menos usual, es consistente con los resultados de otros estudios realizados en tiburones (Storelli y Marcotrigiano, 2004; Windom et al., 1973). La mayor parte del mercurio que se acumula en el hígado está en forma inorgánica, esto sugiere que este tejido constituye un sitio de desmetilación (Caurant et al., 1996), el cual habría evolucionado como respuesta a la biomagnificación ya que al ser un tejido metabólicamente activo en el que se tienden a concentrar los elementos, es aquí donde son metabolizados y podrían ser excretados (aunque sea una mínima parte).

De todos los organismos de *R. steindachneri* estudiados, no se detectaron concentraciones de mercurio mayores a $1 \mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo que es el máximo permisible establecido por la Norma Oficial Mexicana NOM-031-SSA1-1993 para consumo de comida de mar. En este estudio, el valor más alto registrado fue de $0.1293 \mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo ($0.6465 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco). Por lo tanto, las concentraciones de mercurio detectadas en tejido muscular de *R. steindachneri* fueron inferiores a las máximas permitidas para consumo humano en México. En este caso, considerando que las rayas son organismos importantes en la pesca del Golfo de California y más aún que es una especie considerada un componente común de la pesca artesanal de elasmobranquios en todo el Golfo de California y

en la parte norte sobretodo en los meses de verano (Bizarro et al., 2007), se podría considerar que su carne contiene muy bajos niveles de mercurio y su consumo no presentaría ningún riesgo para la población que la consume.

Al comparar los máximos valores de mercurio obtenidos en este estudio en una hembra de *R. steindachneri* de 87 cm de ancho de disco (0.64 y 0.74 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco en músculo e hígado, respectivamente) con los obtenidos por Cadena-Cárdenas (2004) en músculo para dos organismos (117 y 140 cm) de la misma especie (0.22 y 0.60 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo \approx 1.1 y 3.0 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, respectivamente) recolectadas en el centro del Golfo de California, se puede ver que estos valores fueron superiores a los aquí obtenidos. Cabe aclarar que estos son los organismos de mayor talla hasta ahora reportados; en este estudio no fueron recolectados organismos de tallas superiores a los 91 cm debido a que no estuvieron presentes dentro de la pesca. Aparte de los dos organismos de *R. steindachneri* del estudio de Cadena-Cárdenas (2004), la máxima talla reportada ha sido 104 cm de ancho de disco por Bizarro et al. (2007) en el Pacífico, al oeste del Golfo de California.

De la misma manera, se puede observar que tanto para músculo como para hígado, se obtuvieron concentraciones por debajo de las reportadas como máximas en otros estudios de rayas en el centro del Golfo de California (3.40 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo, en músculo \approx 17.00 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) por Cadena-

Cárdenas (2004), al igual que para *Rhinoptera bonasus* (Windom et al., 1973) en el Atlántico norte, una especie del mismo género que la especie aquí estudiada (4.7 y 17 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco en músculo e hígado, respectivamente). Así como para otras especies de rayas en otras partes del mundo; *Dasyatis zuger* (0.51 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo, en músculo $\approx 2.55 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) en Malasia (Law y Singh, 1991), *Rhinobatus armatus* y *Gymnura australis* (4.35 y 0.60 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo, en hígado ≈ 8.7 y 1.2 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, respectivamente) en Australia (Denton y Breck, 1981). También los valores reportados en este estudio, fueron mucho más bajos que los reportados para músculo en tiburones por Cadena-Cárdenas (2004) en el Golfo de California (20.87 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo $\approx 104.35 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco), Ruelas-Inzunza y Páez-Osuna (2005) en el centro y sur del golfo (4.84 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco), Núñez-Nogueira (1995) en el Golfo de México (15.79 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) y en otras zonas del mundo como Turoczy et al. (2000) en Australia (114 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco), Storelli et al. (2002) en el Mediterráneo (18.29 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo $\approx 54.87 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) entre otros (Tabla 1).

Los niveles tan altos de mercurio encontrados en músculo e hígado (0.58 y 0.22 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, respectivamente) del organismo más chico (42 cm) en comparación con los demás organismos de tallas similares y si se considera que la talla al nacer de esta especie es de 38-45 cm aproximadamente (Bizzarro et al. 2007), puede apoyar la hipótesis de que la estrategia de reproducción influye en la concentración de elementos traza que pueda presentar el embrión o el recién

nacido, debido a la forma de alimentación. Ya que ésta como otras especies que tienen reproducción interna y el embrión se alimenta directamente de la madre, podría estar siendo una fuente importante de mercurio para los organismos recién nacidos, lo que está poco documentado. Esto fue propuesto por Cadena-Cárdenas (2004) ya que en su estudio encontró mayores concentraciones de mercurio en especies vivíparas placentadas como lo es el caso de la especie aquí estudiada. Otros autores que han analizado muestras de embriones de tiburones, han encontrado también niveles altos de mercurio en estos organismos (Adams y McMichel, 1999, Denton y Breck, 1981), Hueter et al. (1995) reporta valores hasta de $1.17 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco en embriones de *C. plumbeus*. También habría que considerar lo que sucede con los niveles de estos elementos después del nacimiento ya que no todos los organismos de tallas similares presentan valores tan elevados.

En elasmobranquios así como en otros grupos de organismos es común encontrar que los machos tienen tallas menores que las hembras, que por lo general tienden a crecer más y a alcanzar longitudes mayores que los machos; esto ha sido observado en *R. steindachneri* (Bizzarro et al., 2007), *Rhinoptera bonasus* (Smith y Merriner, 1987), *Rhinobatus productus* (Downton-Hoffmann, 2007) así como en otras especies de rayas, tal vez porque tallas grandes equivalen a tener un gran potencial reproductivo (Turoczy et al., 2000), a pesar de la especie de estudio sólo tiene una cría por camada (Bizzarro et al., 2007). *R.*

steindachneri se segrega en clases de talla similares y los juveniles se encuentran generalmente en aguas costeras protegidas, haciéndolos vulnerables a la pesquería de redes arrastreras de fondo (Smith y Merriner, 1987).

Las diferencias entre sexos en relación a la concentración de mercurio en elasmobranquios no sigue un patrón general, puesto que hay quienes han encontrado diferencias entre éstos (Turoczy et al., 2000; Ruelas et al., 2000; Lyle, 1984; Caurant et al., 1994) y hay quienes no (Núñez-Nogueira, 1995) lo cual puede deberse a la variación en la tasa de crecimiento entre sexos (Páez-Osuna et al., 1995). Caurant et al. (1994) encontraron que las hembras acumulan más mercurio en el hígado que los machos, mientras Walker (1976) y Lyle (1984) reportan que los machos tienen mayores niveles de mercurio en músculo que las hembras, lo cual puede ser a causa de que los machos alcanzan tallas máximas en periodos más cortos de tiempo, pero a pesar de esto continúan acumulando mercurio; mientras las hembras alcanzan las tallas más grandes; lo que implicaría que a una talla específica los machos podrían ser más viejos que las hembras y haber acumulado mercurio por un mayor periodo de tiempo (Lyle, 1984).

En este estudio no se encontraron diferencias significativas en la concentración de mercurio de los dos tejidos entre machos y hembras, lo cual puede ser por diversos factores; con los datos obtenidos es difícil asegurar cuál es la causa, ya que hay pocas muestras de machos adultos, los cuales estuvieron

representados en su mayoría por tallas más chicas (organismos juveniles), mientras los organismos más grandes fueron casi todos hembras (15 de 18 organismos), por lo cual sería preferible tener una muestra de datos más representativa para cada sexo (en este caso un mayor número de machos más grandes) para poder hacer comparaciones, ya que en el caso de las hembras sí se presentaron diferencias entre juveniles y adultos, contrario a lo obtenido para machos.

Es común observar que los elasmobranquios presenten una segregación por sexos bien marcada, en la mayoría de los casos ocurre después de que alcanzan la madurez sexual (Downton-Hoffmann, 2007; Herald et al., 1960; Villavicencio-Garayzar, 1995), donde se llega a encontrar que las hembras llegan a las áreas de reproducción con una diferencia de meses en comparación a los machos, lo cual deja de observarse en el momento que entran los machos para llevar a cabo la cópula (Wourms, 1977), razón por la cual las hembras fueron más abundantes que los machos en su estudio. Este es el caso de *Rhinobatus productus* en Baja California Sur (Downton-Holffmann, 2007) donde se reporta que las hembras llegan dos meses antes que los machos a las áreas de reproducción. Debido a que *R. steindachneri* es una especie costera tan móvil (con una amplia distribución) el que presente un comportamiento de segregación hace posible la idea de que en esta época del año (abril y mayo) haya una segregación de hembras adultas las cuales están próximas a dar a luz (Walker, 1976), mientras

los machos se encuentran en otra zona ya que la mayor parte de los organismos adultos capturados en esta época fueron hembras adultas y machos juveniles o entrando en la etapa adulta; esto no quiere decir que las hembras sean sólo las que migran, sino que al separarse podrían migrar en momentos y a zonas diferentes.

Otro factor que puede estar influyendo en el haber encontrado una mayor cantidad de hembras, es la selectividad del arte de pesca como lo menciona Downton-Hoffmann (2007), en este caso podría ser que las hembras están entrando en el área en el momento previo a dar a luz y es el momento en que se da una presión de pesca, porque es en los meses de abril-junio en que se da la mayor captura de esta especie en la parte norte del golfo.

VI.2. Arsénico

En el caso del arsénico, a diferencia de lo encontrado en el presente trabajo, por lo general no se ha encontrado una correlación entre la concentración de arsénico y la talla de los organismos (Caurant et al., 1994), algunas veces se ha encontrado una relación negativa (Bohn, 1975; Maher et al., 1999). Sin embargo, Storelli y Marcotrigano (2004) sí encontraron una relación de tipo lineal entre la talla y la concentración de arsénico en dos de las seis especies de tiburones estudiadas; Evans et al. (1993) también reportan esta tendencia. Esto coincide con lo encontrado en este estudio donde se observa una relación significativa de

asimilación de arsénico en relación a la talla tanto en músculo como en hígado, sin embargo en hígado la correlación fue baja. Es decir que para el arsénico, al igual que para el mercurio, los organismos más grandes son los que tienen las concentraciones más altas. Sin embargo, si se observan todos los datos en conjunto no parece haber diferencias entre los valores de arsénico en hígado obtenidos para juveniles y adultos, razón por la cual sólo se presentan diferencias significativas entre juveniles y adultos para la concentración de arsénico en músculo, pero no para hígado. Y aunque en relación a los dos tejidos se presenta una correlación positiva con la talla, la tendencia de las concentraciones obtenidas en músculo e hígado presenta una tendencia diferente (Figura 14).

Las máximas concentraciones de arsénico encontradas en músculo e hígado de *R. Steindachneri* (99.23 y 101.76 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, respectivamente) están en el mismo orden de magnitud a las encontradas por otros autores. Eisler (1981) para *Raja* sp. una especie de raya, encontró concentraciones en tejido muscular de 16.2 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo ($\approx 81 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco), Storelli y Marcotrigano (2004) reportan un máximo de 31.39 y 26.54 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo para músculo e hígado (≈ 156.95 y $53.08 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, respectivamente) en tiburones del Mediterráneo, Storelli et al. (2003) en el mar de Ionian reportan valores de 20.21 y 46.00 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo en músculo e hígado de tiburones (≈ 101.05 y $92 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco), respectivamente. Además, los valores aquí obtenidos son mucho mayores a los reportados para tiburones por Núñez-Nogueira (1995) en el Golfo

de México (13.47 y 8.47 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco en músculo e hígado, respectivamente), Turoczy et al. (2000) en Australia (11.9 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco en músculo), Windom et al. (1973) para rayas en el Atlántico Norte (17 y 19 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, en hígado de *Rhinoptera bonasus* y en músculo de *Raja eglanteria*, respectivamente), Caurant et al. (1994) en delfines en el Atlántico Norte (0.55 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo, en hígado $\approx 1.1 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco). Sin embargo, otros estudios han reportado concentraciones mayores a las aquí obtenidas, Glover (1979) en Australia reporta un valor máximo de 30 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo en músculo de tiburones ($\approx 150 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco), así como Eisler (1981) (30 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo, en músculo de tiburones $\approx 150 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco), Miao et al. (2001) reportan valores altísimos para una especie de anguila en Hawai (225 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, muestra homogenizada), valores que fueron tres veces mayores a los encontrados en otros organismos de la misma zona.

En este estudio las concentraciones de arsénico en músculo son diferentes a las obtenidas para hígado y los máximos valores se presentaron en hígado (54.22 y 101.75 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, juveniles y adultos, respectivamente). Sin embargo, si se toman en cuenta los promedios se puede observar que los valores de arsénico fueron mayores en hígado (35.01 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) para organismos juveniles pero en adultos fueron mayores en músculo (59.92 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco). Según los datos de arsénico publicados para rayas, Núñez-Nogueira (1995), también reporta mayores valores en hígado en el Golfo de México, al igual que Windom et al.

(1973) en el Atlántico Norte para *Rhinoptera bonasus* (especie del mismo género que la aquí estudiada) y *Rhinobatis lentiginous* (17 y 16 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, respectivamente), Storelli et al. (2005) en tiburones del mar de Ionian, Storelli et al. (2005) en pez espada y atún aleta azul en el Mediterráneo (14.81 y 11.24 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo \approx 29.62 y 22.48 $\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, respectivamente). Pero también hay estudios en donde se ha encontrado lo contrario, es decir valores más bajos en hígado, como para *Raja eglanteria* una especie de raya (Windom et al., 1973) y para tiburones del Mediterráneo (Storelli y Marcotrigano, 2004).

Al igual que Storelli y Marcotrigano (2004) hay quienes sugieren que el encontrar valores de arsénico más altos en músculo y menores en hígado puede estar conectado al hecho de que exista una actividad metabólica muy eficiente. Los elasmobranquios, particularmente los de gran tamaño, son muy eficientes en metilar arsénico inorgánico, o de otra manera, ha sido hipotetizado que el gran tamaño del hígado le da al organismo una mayor habilidad para eliminar tóxicos orgánicos que otros peces y este es el caso de los elasmobranquios (Pritchard et al., 1980) ya que tienen un hígado de gran tamaño.

La piel (músculo) y branquias están en contacto directo con el medio, por lo tanto las concentraciones obtenidas en estos tejidos son tal vez un reflejo de la posible adquisición de elementos tóxicos a través de la columna de agua (como se mencionó para el mercurio). La influencia de parámetros biológicos (edad, sexo y

hábitos alimenticios) en la acumulación de arsénico no ha sido tan ampliamente estudiada en organismos marinos (Storelli et al., 2003) como para otros elementos. Sin embargo, como se mencionó anteriormente para mercurio, ha sido aceptado que la principal ruta de acumulación es a través de la dieta (Maher y Buller, 1998; Storelli y Marcotrigano, 2004; Turoczy et al., 2000). Y aunque no se tiene muy claro cual es la dieta de esta especie, se sabe que *R. steindachneri* es un alimentador bentónico y pelágico a la vez, que se alimenta de crustáceos bentónicos y moluscos de concha dura que arranca del fondo (Fisher et al. 1995), se alimenta además cerca de los sedimentos en cercanías a la costa, lo cual puede exponer a los organismos a gran variedad de efluentes, incluyendo las descargas de aguas con altas concentraciones de elementos traza.

Por otra parte, se sabe que los organismos que se alimentan principalmente de cefalópodos o crustáceos, al contrario de los piscívoros, tienden a concentrar principalmente arsénico no mercurio, porque los crustáceos tienen altos niveles de arsénico (Phillips, 1990; Storelli y Marcotrigano, 2000), lo cual sería un aporte de arsénico a su dieta. En este sentido Maher (1983) encontró mayores valores de arsénico en músculo de crustáceos ($9.1 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) y moluscos ($47 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) que en músculo de peces ($13.8 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco). En el caso del estudio de Storelli y Marcotrigano (2004) las más altas concentraciones de arsénico se encontraron en una especie de tiburón que se alimenta de crustáceos, y por el contrario encontraron valores bajos en especies que se alimentan de

crustáceos, cefalópodos y peces. Proponen también que las diferencias de concentraciones entre especies, se deben a factores intrínsecos como una alta tasa de asimilación como consecuencia de la tasa alimentaria para algunas especies con respecto a otras.

Como se dijo anteriormente, los organismos han desarrollado especialmente dos mecanismos para evitar acumular altas concentraciones de elementos, uno es la regulación (capacidad de excretar) y el otro es por medio del secuestro de elementos en formas relativamente no tóxicas. El mejor ejemplo de esto es el arsénico el cual es acumulado por plantas acuáticas como arseno-sacáridos y en invertebrados y vertebrados principalmente como arsenobetaina, el cual se ha demostrado que es metabólicamente inerte (Jongen et al., 1985; Sabbioni et al., 1991) y tiene un menor impacto tóxico (Phillips, 1990; Edmond y Francesconi, 1993). Núñez-Nogueira (1995) propone que la vía branquial es la principal ruta de excreción y reporta menores valores de arsénico en riñón en comparación al hígado de tiburones (0.356 y $7.026 \mu\text{g g}^{-1}$ en riñón e hígado, respectivamente). Además, también se ha comprobado que algunas especies de tiburones son capaces de producir metalotioninas como proteínas (Bonwick et al., 1990) componentes que normalmente están asociadas con la desintoxicación y secuestro de metales en organismos en ambientes contaminados.

Reinke et al. (1975) y Maher (1983) proponen que la mayor parte del arsénico en organismos marinos está combinado y una gran proporción está en forma orgánica y sólo una pequeña porción está presente como arsénico inorgánico, la forma más tóxica, aun cuando la concentración total de arsénico sea alta; este podría ser el caso de *R. steindachneri* la cual presenta altos valores de arsénico. Sin embargo, algunas veces pueden encontrarse presentes otras formas de arsénico y esto sería importante de evaluar, para saber qué tanto es la proporción que podría ser perjudicial y tóxica para los organismos y para la salud humana.

Igual a lo observado para el mercurio, tampoco se encontraron diferencias significativas en la concentración de arsénico de los dos tejidos entre machos y hembras, esto puede ser debido a los mismos factores explicados anteriormente. En este sentido, Caurant et al. (1994) tampoco encuentran diferencias en la concentración de arsénico entre machos y hembras en delfines.

La gran variación en los niveles de recuperación obtenidos para arsénico en hígado en este estudio (64-72 %), en comparación con los de músculo (71-90 %) y los reportados en otros estudios (hasta 101 %), pueden deberse a problemas en la metodología en el momento de la digestión de las muestras, debido a que la metodología que mejor se ajustaba y presentaba mejores resultados según el material de referencia para realizar este proceso, no fue útil para digerir el hígado de esta especie, lo cual está relacionado con el alto contenido de lípidos de las

muestras, ya que mientras el tejido hepático de *Squalus achantias* (material de referencia Dolt-3) contenía sólo un 6% de lípidos, las muestras de *R. steindachneri* ya secas contenían entre 50 y 65 %.

Con los datos anteriores, hay que tener en cuenta que los valores podrían estar siendo subestimados y si se sabe que en este estudio los valores de arsénico aun así fueron altos en comparación con otros estudios (Turoczy et al., 2000; Núñez-Nogueira, 1995; Windom et al., 1973), aún se podrían esperar concentraciones mayores a las aquí obtenidas. No se sabe muy bien qué ocurre con las concentraciones de arsénico y a partir de qué punto pueden ser dañinas ya que no hay límites establecidos para este elemento; sin embargo, el codex alimentario australiano "Australian Food Standards Code" establece una concentración máxima de arsénico inorgánico (la forma más tóxica) de $1 \mu\text{g g}^{-1}$ peso húmedo en peces, no arsénico total que es el que se calcula en la mayoría de los estudios (Australian New Zealand Food Authority, 1998). Además, se ha encontrado que el arsénico en comida de mar es absorbido fácilmente por el tracto gastrointestinal humano, afortunadamente es rápidamente excretado, y parece que aún no hay evidencia decisiva para decir que la toxicidad a largo plazo produce efectos carcinogénicos (Turoczy et al., 2000).

Los niveles de mercurio y arsénico presentes en el tejido muscular de *R. steindachneri* al estar posiblemente relacionados con el hábito alimentario de la

especie también lo estarían con la distribución de ésta. Se sabe que *R. steindachneri*, al igual que otras rayas de este género realizan grandes migraciones en el Pacífico noreste (Schwartz, 1990; Fisher et al., 1995), moviéndose hacia el norte del Golfo de California a principios de la primavera y hacia el sur en otoño, lo que se debe principalmente a diferencias en la temperatura del agua (Smith y Merriner, 1987). Estas migraciones son probablemente la causa de las diferencias estacionales en la captura de esta especie que en la parte norte del golfo empieza a ser capturada en cuanto aumenta la temperatura del agua en primavera, tiene su pico en verano y disminuye con la temperatura en otoño (Bizarro et al., 2007). Además, Bizarro et al. (2007) proponen que esta especie tal vez no salga del golfo, debido a la disponibilidad y heterogeneidad de los hábitats a lo largo del Pacífico y además al posible alto gasto energético asociado con cruzar la boca del golfo, ya que es una región de aguas profundas de cuencas y pendientes, lo cual podría estar restringiendo la migración hacia afuera del golfo. Sin embargo, hacen falta otros estudios para comprobar la hipótesis de migración hasta ahora sugerida para esta especie.

Finalmente, la evaluación del impacto de los elementos traza sobre las poblaciones naturales además de su relevancia científica, tiene un impacto social, debido a que tanto pescadores como consumidores pueden ser afectados en su salud y/o economía. Además este tipo de estudios tienen una importancia

ecológica ya que el Golfo de California tiene características únicas para el estudio de la biogeoquímica de los elementos traza por sus aportes naturales (atmosférico, principalmente) y los de tipo antropogénico que contribuyen cada vez más con elementos traza, algunos tóxicos al hombre. Todo esto, a causa de la rápida industrialización, a la falta de prevenciones adecuadas para proteger y mantener la calidad del ambiente sobre todo durante las últimas décadas. Así que, sería importante evaluar el impacto que pueden ejercer efluentes domésticas, aguas residuales de las ciudades costeras, residuos de aceite de transportes, efluentes de una industria de cemento, aguas de enfriamiento de la planta geotérmica, desechos de la agricultura, descargas de los ingenios azucareros, entre otras, sobre el medio ambiente, principalmente el marino.

VII. CONCLUSIONES

- Existe una relación lineal entre la talla y la concentración de mercurio y arsénico en músculo e hígado de *R. steindachneri*. Esta especie mostró tener la capacidad de acumular mercurio y arsénico en sus tejidos.
- Se observaron diferencias en la concentración de mercurio y arsénico entre juveniles y adultos, para las concentraciones de mercurio en hígado y músculo, y para arsénico sólo en músculo.
- La concentración de mercurio fue mayor en tejido muscular de juveniles y adultos, al igual que la concentración de arsénico en músculo de adultos. La concentración de arsénico en juveniles fue mayor en tejido hepático.
- Los niveles de mercurio y arsénico mostraron tener una variación en función del tipo de tejido de *R. steindachneri*, por lo que se presenta una selectividad en la acumulación de mercurio y arsénico en el tejido muscular, que fue donde se encontraron los valores más altos de mercurio y los de arsénico en organismos adultos.
- No se encontraron diferencias en la concentración de mercurio y arsénico entre machos y hembras de *R. steindachneri* en tejido muscular ni en tejido hepático.

- Los niveles de mercurio encontrados en *R. steindachneri* fueron mucho más bajos que los reportados en muchos estudios, incluso los realizados en esta zona.
- Los niveles de arsénico encontrados en *R. steindachneri* estuvieron dentro de los valores reportados en otros estudios.
- El hecho de encontrar concentraciones de arsénico más altas que las de mercurio apoya la hipótesis de que organismos que se alimentan principalmente de cefalópodos y crustáceos, al contrario de los piscívoros, tienden a concentrar más arsénico en sus tejidos que mercurio.
- Las concentraciones de mercurio obtenidas en el tejido muscular no excedieron los niveles permisibles por la Norma Oficial Mexicana NOM-031-SSA1-1993 ($1 \mu\text{g g}^{-1}$, peso húmedo), por lo tanto el consumo de *R. steindachneri* no presenta un riesgo para la salud humana.

VIII. RECOMENDACIONES

- Se necesitan más estudios con organismos chicos, para ver si los niveles anormalmente altos de mercurio encontrados en el organismo más pequeño, puede sustentar la hipótesis de que la estrategia de reproducción afecta de alguna manera en la forma de alimentación del embrión y que esta sea la razón por la cual embriones y recién nacidos presenten altas concentraciones de mercurio.
- Es importante determinar cuáles son las concentraciones de arsénico orgánico e inorgánico, ya que sólo una parte del arsénico total es el que puede ser tóxico para la biota y así mismo para el hombre.
- De ser posible, obtener un mayor número de muestras de machos adultos para poder hacer comparaciones entre machos y hembras
- Se deben realizar muestreos a lo largo de todo el golfo para ver si el patrón migratorio hasta ahora sugerido para esta especie (del norte al sur del Golfo de California) es congruente con los niveles de mercurio y arsénico encontrados.

IX. LITERATURA CITADA

- Adams, H.D. y Jr. R.H. McMichel. 1999. Mercury levels in four species of sharks from the Atlantic coast of Florida. *Fish. Bull.* 97: 372-379 p.
- Álvarez-Borrego, S., L.A Galindo-Bect y B.P. Flores-Báez. 1973. Hidrología. En: Estudio químico sobre la contaminación por insecticidas en la desembocadura del río Colorado. Reporte final de la segunda etapa, para la Dirección de Acuicultura de la Secretaria de Recursos Hidráulicos UABC, Unidad de Ciencias Marinas, Tomo I, Sec. I. 5-177 p.
- Álvarez-Borrego, S., B.P. Flores-Báez y L.A. Galindo-Bect. 1975. Hidrología del Alto Golfo de California II. Condiciones durante primavera, invierno y verano. *Cienc. Mar.* 2(1): 21-36 p.
- Álvarez-Borrego, S. 1983. Gulf of California. Ensenada B.C., México. p. 427-449. En: *Estuaries and enclosed seas* (B.H. Ketchum, ed.). Elsevier Sci. Publ. Co, Amsterdam.
- A.T.S.D.R. 1999. Toxicological profile for Mercury - Public Health Statement for mercury. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. En: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp46.html>. Consultado en: enero 2006.
- A.T.S.D.R. (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2000. Toxicological profile for Arsenic - Public Health Statement for Arsenic. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. En: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.html>. Consultado en: enero 2006.
- Australian New Zealand Food Authority. Food standards codes. 1998. Standard A12, Issue 37. En: <http://www.foodstandards.gov.au/>. Consultado en: julio on2006.
- Bohn, A. 1975. Arsenic in marine organism from West Greenland. *Mar. Pollut. Bull.* 6(6): 87-89 p.

- Bizarro, J.J., W.D. Smith, J.F. Márquez-Farias y R.E. Hueter. 2007. Artisanal fisheries and reproductive biology of the golden cownose ray, *Rhinoptera steindachneri* Evermann and Jenkins, 1891, in the northern Mexican Pacific. *Fish. Res.* 84: 137-146 p.
- Bonwick, G.A. P. Vas, P.R. Fielden y J.D.M. Gordon. 1990. Metallothionein-like proteins in the livers of squaloid and carcharinid sharks. *Mar. Pollut. Bull.* 21(12): 567-570 p.
- Cabana, G. y J.B. Rasmussen. 1994. Modeling food chain structure and contaminant bioaccumulation using stable nitrogen isotopes. *Nature.* 372: 255-257 p.
- Cadena-Cárdenas, L. 2004. Mercurio total en peces elasmobranquios y teleósteos del Golfo de California. Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico del Mar. Guaymas, Sonora. México. 76 p.
- Caurant, F., J.C. Amiard, C. Amiard-Triquet y P.G. Sauriau. 1994. Ecological and biological factors controlling the concentrations of trace elements (As, Cd, Cu, Hg, Se, Zn) in delphinids *Globicephala melas* from the north Adriatic Ocean. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 103: 207-219 p.
- Caurant, F., M. Navarro y J.C. Amiard. 1996. Mercury in pilot whales: possible limits to the detoxification process. *Sci. Total Environ.* 186: 96-104 p.
- Davenport, S. 1995. Mercury in blue sharks and deepwater dogfish from around Tasmania. *Aust. Fish.* 10: 337-340 p.
- Denton, G.R. y W.G. Breck. 1981. Mercury in tropical marine organisms from North Queensland. *Mar. Pollut. Bull.* 12: 116-121 p.
- Douglas, M.W., R.W. Maddox, K. Howard y S. Reyes. 1993. Mexican monsoon. *J. Clim.* 6: 1665-1677 p.
- Downton-Hoffmann, C.A. 2007. Biología del pez guitarra *Rhinobatos productus* (Ayres, 1856), en Baja California Sur, México. Tesis de Doctorado. Instituto politécnico Nacional, Centro Interdisciplinario de Ciencias del mar (CICIMAR-IPN). La Paz, B.C.S., México. 194 pp.

- Edmond, J.S. y K.A. Francesconi. 1993. Arsenic in seafoods: human health aspects and regulations. *Mar. Pollut. Bull.* 26(12): 665-674 p.
- Eisler, R.A. 1981. Trace metals concentrations in marine organisms. Pergamon, New York. 687 pp.
- Eisler R.A. 1994. Review of arsenic hazards to plants and animals with emphasis on fishery and wildlife resources. En: *Arsenic in the environment, Part II: Human health and ecosystem effects*. Nriagu, J.O. Ed. John Wiley and Sons, Inc. 185-258 pp.
- Evans, D.W., D.K. Dodo, P.J. Panson. 1993. Trace elements concentrations in fish livers: implications of variation with fish size in pollution monitoring. *Mar. Pollut. Bull.* 26: 329-334 p.
- FAO y WHO. 1991. Codex alimentarius. Guideline levels for methylmercury in fish. CAC/GL 7-1991. En <http://www.codexalimentarius.net>. Consultado en: enero 2007.
- FDA. (Administración de Alimentos y Medicamentos). 2004 Mercury levels in commercial fish and shellfish. En: <http://www.cfsan.fda.gov/~frf/sea-mehg.html>. Consultado en: enero 2007.
- FDA monitoring program (1990-2004): Mercury concentrations in fish. Washington, DC. En: <http://www.cfsan.fda.gov/~frf/seamehg2.html>. U.S. Consultado en: enero 2007.
- Fisher, W., F. Krupp, W. Schneider, C. Sommer, K. E. Carpenter y V.H. Niem. 1995. Guía FAO para la identificación de especies para los fines de la pesca. Pacífico centro-oriental. Volumen II. Roma. 1200 pp.
- Forstner, U. y G. Wittmann. 1979. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verag, Berlin, Heidelberg, New York, 486 pp.
- Glover, J.W. 1979. Concentrations of arsenic, selenium, and 10 heavy metals in school shark, *Galeorhinus australis* (Macleay), and gummy shark, *Mustelus antarcticus* (Gunther), from south-eastern Australian waters. *Aust. J. Mar. Freshw. Res.* 30: 505-510 p.

- Gutermann, W.H., J.G. Jr. Ebel, H.T. Kuntz, K.S. Yourstone y D.J. Lisk. 1992. Residues of p,p'-DDE and mercury in lake trout as a function of age. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 22: 452-455 p.
- Gutiérrez-Galindo, E.A. 1982. Comentario sobre el metabolismo de metales pesados en organismos marinos. Cienc. Mar. 8(1): 134-138 p.
- Gutiérrez-Galindo, EA., G. Flores Muñoz y A. Aguilar Flores, 1988. Mercury in freshwater and clams from the Cerro Prieto geothermal field of Baja California, México. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 41:201-207 p.
- Gutiérrez-Galindo, EA., G. Flores-Muñoz y V.M Rojas-Reynosa. 1989. Metales traza en peces del valle de Mexicali, Baja California, México. Cienc. Mar. 15(4): 105-115 p.
- Gutiérrez-Galindo, EA., G. Flores-Muñoz, G. Olguín-Espinoza y J.A. Villaescusa-Celaya 1990. Biodisponibilidad de metales traza en almejas y mejillón del valle agrícola de Mexicali y alto golfo de California. Cienc. Mar. 16(4): 1-28 p.
- Gutiérrez-Galindo, EA., G. Flores-Muñoz, J.A. Villaescusa-Celaya y A. Arreola-Chimal. 1994. Spatial and temporal variations of arsenic and selenium in a biomonitor (*Modiolus capax*) from the Gulf of California, México. Mar. Pollut. Bull. 28(5): 330-333 p.
- Harris, H.H., I.J. Pickering y G.N. George. 2003. The chemical form of mercury in fish. Science. 301: 1203 p.
- Hendrickson, J.R. 1973. Study of the marine environment of the northern Gulf of California. Universidad de Arizona, Ciencias Biológicas. Reporte Final. 106 p.
- Herald, E.S., W. Schneebeli, N. Green y K. Innes. 1960. Catch records for seventeen shark derbies held at Elkhorne Slough. Monterey Bay, California. Calif. Dept. Fish Game. 1: 59-67 p.
- Hornung, H., M.D. Krom, Y. Cohen y N. Bernhard. 1993. Trace metal content in deep water sharks from the eastern Mediterranean Sea. Mar. Biol. 115: 331-338 p.

- Hueter, R.E., W.F. Fong, G. Henderson, M.F. French y C.A. Manire. 1995. Methyl mercury concentration in shark muscle by species, size, and distribution of sharks in Florida coastal waters. *Water, Air, Soil Pollut.* 80: 893-899 p.
- Jongen, W.M.F, J.M. Cardinnals, P.M.J. Bos y P. Hagel. 1985. Genotoxicity testing of arsenobetaine, the predominant form of arsenic in marine fishery products. *Food Chem. Toxicol.* 23: 669-674 p.
- Jonnalagadda, S.B. y P.V.V. Prasada. 1993. Toxicity, bioavailability and metal speciation. *Comp. Biochem. Physiol.* 106C(3): 585-595 p.
- Lares-Reyes, M. L. 1988. Variación temporal de cadmio y mercurio biodisponibles en una zona de surgencias costera. Tesis de Maestría. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. Baja California. México. 99 p.
- Law, A.T y A. Singh. 1991. Relationship between heavy metal content and body weight of fish from the Kelang Estuary, Malaysia. *Mar. Pollut. Bull.* 22(2): 86-89 p.
- Lepley, E.F., S.P. Vonder Harr, J.R. Hendrickson y G. Calderon Riveroll. 1975. Circulation in the northern Gulf of California from orbital photographs and ship investigations. *Cienc. Mar.* 2(2).
- Libes, S.M. 1992. An introduction to marine biogeochemistry. Ed. John Wiley and Sons, Inc., New York. 734 pp.
- Lyle, J.M. 1984. Mercury concentrations in four carcharhinid and three hammerhead sharks from coastal waters of the Northern Territory. *Aust. J. Mar. Freshw. Res.* 35: 441-452 p.
- Mackay, N.J., M.N. Kazacos, R.J. Williams, M.I. Leedow. 1975. Selenium and heavy metals in black marlin. *Mar. Pollut. Bull.* 6(4): 57-61 p.
- Maher, W., W. Goessler, J. Kirby y G. Raber. 1999. Arsenic concentrations and speciation in the tissues and blood of sea mullet (*Mugil cephalus*) from lake Macquarie NSW, Australia. *Mar. Chem.* 68: 169-182 p.
- Maher, W. y E. Buller, 1998. Arsenic in the marine environment. *Appl. Organomet. Chem.* 2: 191-214 p.

- Maher, W. 1983. Inorganic arsenic in marine organism. *Mar. Pollut. Bull.* 14: 308-310 p.
- Marcovecchio, J.E., V.J. Moreno y A. Pérez. 1991. Metal accumulation in tissues of sharks from the Bahía Blanca estuary, Argentina. *Mar. Environ. Res.* 31: 263-174 p.
- Miao, X.S., L.A. Woodward, C. Swenson, X.L. Quing. 2001. Comparative concentrations of metals in marine species from French frigate shoals. North Pacific Ocean. *Mar. Pollut. Bull.* 42: 1049-1054 p.
- Morrissey, M.T., R. Rasmussen y T. Okada. 2004. Mercury content in Pacific Troll-Caught albacore tuna (*Thunnus alalunga*). *J. Aquat. Food Prod. Technol.* 13(4): 41-51 p.
- Norma Oficial Mexicana NOM-031-SSA1-1993, Bienes y servicios. Productos de la pesca. Moluscos bivalvos frescos-refrigerados y congelados. Especificaciones sanitarias. En: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/031ssa13.html>. Consultado en: marzo de 2006.
- Núñez-Nogueira, G. 1995. Concentración de As, Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Se y Zn en cerebro, branquias, músculo, páncreas, riñón e hígado de dos especies de tiburones del Golfo de México (*Rhizoprionodon terranova* y *Charcharinus limbatus*) con importancia comercial. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. México. 235 pp.
- Páez-Osuna, F., R. Pérez-González, G. Izaguirre-Fierro, H.M. Padilla y L.M. Flores-Campaña. 1995. Trace metal concentrations and their distribution in the lobster *Panulirus inflatus* (Bouvier, 1895) from the Mexican Pacific Coast. *Environ. Pollut.* 90: 163- 170 p.
- Pedlar, R.M. y J.F. Klaverkamp. 2002. Accumulation and distribution of dietary arsenic in lake whitefish (*Coregonus clupeaformis*). *Aquat. Toxicol.* 57: 153-166 p.
- Pedrín-Osuna, O.A. y L. Alemán-Ramos. 1998. Atlas pesquero de la fauna de acompañamiento de camarón del alto Golfo de California. El Sauzal, Baja

- California, México. Semarnap; Instituto Nacional de Pesca, Centro Regional de Investigación Pesquera. 42 pp.
- Pérez, J.M. 1980. La polución de las aguas. Inc. Omega, 250 pp.
- Phillips, D.H.J y P.S. Rainbow. 1993. Biomonitoring of trace aquatic contaminants. Elsevier. London. 371 pp.
- Phillips, D.J.H. 1990. Arsenic in aquatic organisms: a review, emphasizing chemical speciation. *Aquat. Toxicol.* 16: 151-186 p.
- Pritchard, J.B., J.B. Anderson, D.P. Rall y A.M. Guarino. 1980. Comparative hepatic and renal handling of phenol red and indocyanine green by cyclostome, elasmobranch and teleost fish. *Comp. Biochem. Physiol.* 65C: 99-104 p.
- Reinke, J., J.F. Uthe, H.C. Freeman y J.R. Johnston. 1975. The determination of arsenite and arsenate ions in fish and shellfish by selective extraction and polarography. *Environ. Lett.* 8(4): 371-380 p.
- Ruelas, J.R., F. Páez-Osuna y H. Pérez-Cortes. 2000. Distribution of mercury in muscle, liver and kidney of the spinner dolphin (*Stenella longirostris*) stranded in the Southern Gulf of California. *Mar. Pollut. Bull.* 40(11): 1063-1066 p.
- Ruelas-Inzunza, J.R. M. Horvat, H. Pérez-Cortes y F. Páez-Osuna. 2003. Distribución de metilmercurio y mercurio en tejidos de ballenas grises (*Eschrichtius robustus*) y delfines tornillo (*Stenella longirostris*) varados en el bajo Golfo de California, México. *Cienc. Mar.* 29(1): 1-8 p.
- Ruelas-Inzunza, J. y F. Páez-Osuna. 2005. Mercury in fish and sharks tissues from two coastal lagoons in the Gulf of California, México. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 74: 294-300 p.
- Sabbioni, E., M. Fischbach, G. Pozzi, R. Pietra, M. Gallorini y J.L. Piette. 1991. Cellular retention, toxicity and carcinogenic potencial of seafood arsenic. I. Lack of cytotoxicity and transforming activity of arsenobetaine in the BALB/3T3 cell line. *Carcinogenesis.* 12: 1287-1291 p.

- Schwartz, F.J. 1990. Mass migratory congregations and movements of several species of cownose rays, Genus *Rhinoptera*: a world-wide review. J. Elisha Mitchell Sci. Soc. 106 (1): 10-13 p.
- Sericano, J.L., E.L. Atlas, T.L. Wade y J.M. Brooks. 1990. NOAA's Status and Trends Mussel Watch Program: Chlorinated pesticides and PCBs in oysters (*Crassostrea virginica*) and sediments from the Gulf of México, 1986-1987. Mar. Environ. Res. 29: 161-203 p.
- Shiomi, K., Y. Sugiyama, K. Shimakura, Y. Nagashima. 1996. Retention and biotransformation of arsenic compounds administered intraperitoneally to carp. Fish. Sci. 62: 261-266 p.
- Smith, J.W. y J.V. Merriner. 1987. Age and growth movements and distribution of the cownose ray, *Rhinoptera bonasus*, in Chesapeake Bay. Estuaries. 10(2): 153-164 p.
- Storelli, M.M. y G.O. Marcotrigiano. 2000. Total, organic and inorganic arsenic and mercury in crustaceans (*Squilla mantis*). Ital. J. Food Sci. 12: 365-370 p.
- Storelli, M.M y G.O. Marcotrigiano. 2004. Interspecific variation in total arsenic body concentrations in elasmobranch fish from the Mediterranean Sea. Mar. Pollut. Bull. 48: 1145-1167 p.
- Storelli, M.M., R. Giacomini-Stuffler y G. Marcotrigiano. 2002. Mercury accumulation and speciation in muscle tissue of different species of sharks from Mediterranean sea, Italy. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 69: 201-210 p.
- Storelli, M.M., E. Ceci, A. Storelli y G.O. Marcotrigiano. 2003. Polychlorinated biphenyl, heavy metal and methylmercury residues in hammerhead sharks: contaminant status and assessment. Mar. Pollut. Bull. 46: 1035-1048 p.
- Storelli, M.M., R. Giacomini-Stuffler, A. Storelli, G.O. Marcotrigiano. 2005. Accumulation of mercury, cadmium, lead and arsenic in swordfish and bluefin tuna from the Mediterranean Sea: a comparative study. Mar. Pollut. Bull. 50: 993-1018 p.

- Taguchi, M., K. Yasuda, S. Toda, M. Shimizu. 1979. Study of metal contents of elasmobranch fishes: Part I. Metal concentration in the muscle tissue of a dogfish, *Squalus mitsukurii*. Mar. Environ. Res. 2: 239-249 p.
- Turoczy, N.J., L.J. Laurenson, G. Allinson, M. Nishikawa, D.F. Lambert, C. Smith, J.P. Cottier, S.B. Irvine y F. Stagnitti. 2000. Observations on metal concentrations in three species of sharks (*Deania calcea*, *Centroscymnus crepidater*, y *Centroscymnus owstoni*) from Southeastern Australian waters. J. Agric. Food Chem. 48: 4357-4364 p.
- Vas, P. 1991. Trace metal level in sharks from British and Atlantic waters. Mar. Pollut. Bull. 2: 67-72 p.
- Vas, P. y J. D.M. Gordon. 1993. Trace metals in deep-sea sharks from the Rockall Trough. Mar. Pollut. Bull. 26(7): 400-402 p.
- Vas, P., J.D.M. Gordon, P.R. Fielden y J. Overnell. 1993. The trace metal ecology of ichthyofauna in the Rockall Trough, North-eastern Atlantic. Mar. Pollut. Bull. 26(11): 607-612 p.
- Villavicencio-Garayzar, C.J. 1995. Biología reproductiva de la guitarra pinta *Zapterix exasperata* (Pises: Rhinobatidae), en Bahía Almejas, Baja California Sur, México. Cienc. Mar. 21(2): 141-153 p.
- Walker, T.I. 1976. Effects of species, sex, length and locality on the mercury of school shark *Galeorhinus australis* (Macleay) and gummy shark *Mustelus antarcticus* (Gunther) from south-eastern Australian waters. Aust. J. Mar. Freshw. Res. 27: 603-616 p.
- Wells, R.S., B.G. Wursin y K.S. Norris. 1981. A survey of marine mammals of the upper Gulf of California, Mexico, with an assessment of the status of *Phocoena sinus* U.S. Marine Mammals Commission. Washington D.C. Report No. NMC-79/07. 51 pp.
- Windom, H., R. Stickney, R. Smith, D. White y F. Taylor. 1973. Arsenic, cadmium, cooper, mercury, and zinc in some species of North Atlantic finfish. J. Fish. Res. Board Can. 30: 275-279 p.

Wourms, J.P. 1977. Reproduction and development in Chondrichthyan fishes.
Amer. Zool. 17: 379-410 p.

ANEXOS

Anexo 1. Medidas biométricas y concentraciones de Hg y As para cada uno de los organismos.

	Sexo	Ancho disco (cm)	Peso (kg)	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)		As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
				Músculo	Hígado	Músculo	Hígado
1	M	42	1.1	0.2193	0.5829	SM	32.2449
2	M	49	1.7	0.0658	0.1221	18.0998	32.5171
3	H	53	2.3	0.2043	<LD	5.0378	37.3878
4	H	54	2.6	0.2406	0.0180	13.2815	35.3835
5	H	56	2.3	0.1645	0.1398	23.4919	42.3681
6	M	57	3.2	0.2201	<LD	32.9882	20.9890
7	H	57.5	3.1	0.2170	0.1300	38.1588	38.8444
8	M	58	2.6	<LD	0.2055	SM	38.8794
9	H	58	3.9	0.2547	0.0552	14.6842	40.2114
10	M	59	4	0.2079	0.1333	17.7714	38.4231
11	M	61	6.5	0.2373	0.2575	45.2454	54.2208
12	M	61	3	0.2764	0.1858	26.0829	25.9415
13	H	62	2	0.1641	0.0787	17.4665	35.9140
14	H	63	5.5	0.2922	0.0514	16.5506	28.5414
15	M	63	5.2	0.2836	<LD	8.5361	29.6749
16	M	64	3.5	0.2558	0.0412	23.8759	39.4420
17	H	64	3.7	0.1659	0.2087	23.9665	24.2219
1	M	75	10.1	0.2410	0.1466	15.1354	34.1286
2	H	76	11	0.3445	0.4349	85.8574	60.9247
3	M	77	8	0.4564	0.7386	SM	39.8828
4	H	79	9	0.3000	0.2023	58.0397	60.7686
5	H	80	13	0.3924	0.1624	27.8371	34.8657
6	M	81	9	0.3240	0.1585	63.8880	44.1451
7	H	83	12	0.4200	0.1449	67.1961	40.8353
8	H	82	13	0.3178	0.1555	99.2269	45.1588
9	H	86	13	0.6407	0.3420	SM	42.0191
10	H	86	16	0.3153	0.1164	57.3295	27.2360
11	H	87	13	0.4194	0.1179	45.1528	30.4295
12	H	87	14	0.3401	0.2518	90.9262	35.6554
13	H	87	12.8	0.6465	0.7463	SM	101.7555
14	H	90	11	0.4979	0.6391	93.4398	75.2174
15	H	90	14	0.3882	0.4928	28.2159	33.3236
16	H	90	15	0.4027	0.1068	76.7827	44.4114
17	H	91	15	0.4190	0.3190	28.7704	42.4116
18	H	91	15	0.5679	0.1424	SM	40.2496

SM: sin muestra, por lo tanto no hay datos.