

**Centro de Investigación Científica y de Educación  
Superior de Ensenada, Baja California**



---

**Programa de Posgrado en Ciencias  
en Ecología Marina**

---

**Elementos traza en el pelo de *Zalophus californianus*: una  
evaluación comparativa entre distintas zonas en México**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias

Presenta:

**Anely Fernández Robledo**

Ensenada, Baja California, México  
2015

Tesis defendida por  
**Anely Fernández Robledo**

y aprobada por el siguiente Comité

---

**Dra. María Lucila del Carmen Lares Reyes**  
Co-directora del Comité

---

**Dra. Yolanda Schramm Urrutia**  
Co-directora del Comité

**Dra. Ma. Elena Solana Arellano**

**Dra. Ernestina Castro Longoria**



---

**Dr. David Alberto Rivas Camargo**  
Coordinador del Posgrado en Ecología Marina

---

**Dra. Rufina Hernández Martínez**  
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Anely Fernández Robledo** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestra en Ciencias en Ecología Marina.

### **Elementos traza en el pelo de *Zalophus californianus*: una evaluación comparativa entre distintas zonas en México**

Resumen aprobado por:

---

Dra. María Lucila del Carmen Lares Reyes  
Co-directora de tesis

---

Dra. Yolanda Schramm Urrutia  
Co-directora de tesis

El propósito de esta investigación fue medir la concentración de tres elementos traza (Hg, Se y Cd) en pelo de crías del lobo marino de California (*Zalophus californianus*) para comparar y evaluar el grado de contaminación entre cuatro colonias: Coronado y San Benito en el Pacífico Noroeste mexicano y Roca Consag y San Esteban en el Golfo de California. Cada colonia se clasificó dependiendo de su ubicación, Pacífico Norte (PN), Pacífico Centro (PC), Golfo Norte (GN) y Golfo Centro (GC), respectivamente. Las muestras de pelo ( $n = 73$ ) se recolectaron durante el periodo de lactancia entre los meses de septiembre y noviembre del 2014 y se almacenaron en bolsas de polietileno a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  para su posterior análisis. En el laboratorio los metales fueron determinados por medio de un espectrofotómetro de absorción atómica por horno de grafito para el caso del Cd y el generador de vapor/hidruros para el caso del Hg y Se. Las concentraciones más elevadas de Hg se encontraron en las dos zonas del norte (PN y GN), las cuales están más propensas a las actividades antropogénicas. Sin embargo, las crías del GN obtuvieron la concentración promedio de Hg ( $20.76 \pm 15.02\ \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.) más alta en relación con las demás zonas ( $P < 0.05$ ), posiblemente por los desechos y descargas de aguas residuales que acarrearán los ríos que desembocan en el alto Golfo. La concentración promedio de Se más elevada se encontró en el GC ( $79.26 \pm 35.93\ \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.), donde se muestrearon las crías de mayor tamaño y edad, esto puede indicar que estuvieron alimentándose de leche materna por más tiempo y por lo tanto almacenando concentraciones más altas de Se. Las concentraciones promedio de Cd en el PN, PC y GN no mostraron diferencias significativas entre sí ( $P > 0.05$ ), mientras que el nivel promedio más bajo se encontró en el GC ( $0.15 \pm 0.14\ \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.), donde se esperaban las concentraciones más altas de Cd por ser una zona productiva donde se presentan eventos de surgencia intensos; esta contradicción puede deberse a la variación espacial y temporal de la dieta de *Z. californianus*. Con respecto a las diferencias de metales traza entre machos y hembras, sólo en el GN se observaron diferencias significativas en la concentración de Hg ( $P < 0.05$ ). En este estudio, la relación molar Se:Hg fue  $> 1$  en todas las colonias y no se observó una correlación positiva entre ambos elementos ( $P > 0.05$ ), indicando que el Se no aumenta conforme aumenta el Hg.

**Palabras clave:** Metales traza, crías de *Zalophus californianus*, pelo, Golfo de California, Pacífico Noroccidental Mexicano, fuentes antropogénicas.

Abstract of the thesis presented by Anely Fernández Robledo as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Marine Ecology.

**Trace elements in the hair of *Zalophus californianus*: a comparative assessment among different zones of México**

Abstract approved by:

---

Dra. María Lucila del Carmen Lares Reyes  
Co-directora de tesis

---

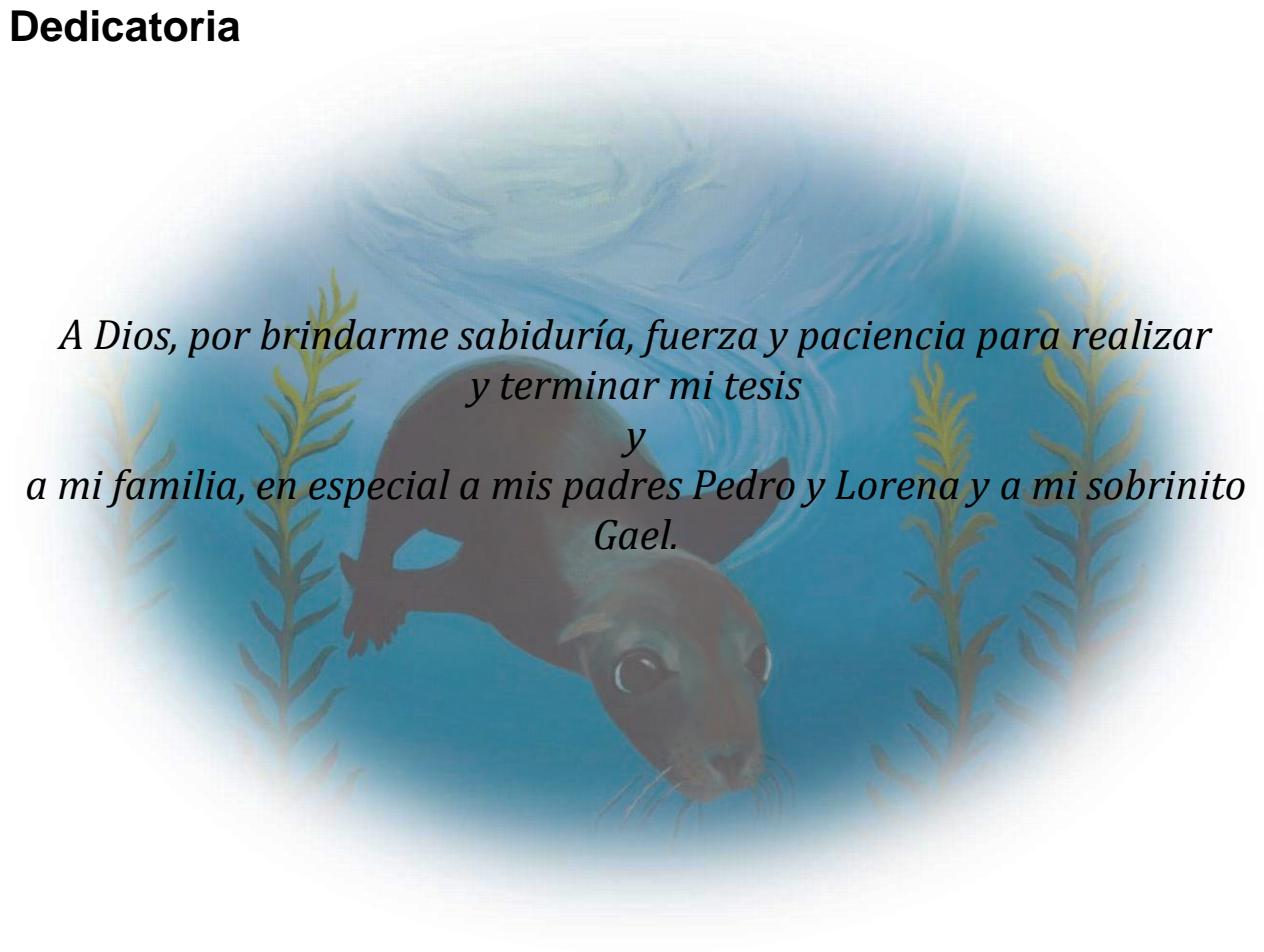
Dra. Yolanda Schramm Urrutia  
Co-directora de tesis

The aim of this research was to measure the concentration of three trace elements (Hg, Se and Cd) in the hair of the California sea lion (*Zalophus californianus*) pups to compare and assess the pollution situation among four rookeries: Coronado and San Benito in the Mexican Pacific Northwest and Roca Consag and San Esteban in the Gulf of California. Each rookery was classified depending on the location, Northern Pacific (PN), Central Pacific (PC), Northern Gulf (GN) and Central Gulf (GC), respectively. The samples of hair ( $n = 73$ ) were collected during the lactation period between the months of September and November 2014 and stored in polyethylene bags at  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  for further analysis. In the laboratory trace elements were determined through atomic absorption spectrophotometry using graphite furnace for Cd and the generation of hydride/vapors for Hg and Se. The higher concentrations of Hg were found in the two northern zones (PN and GN), probably due to the higher anthropogenic activities. Nevertheless, the GN pups had a significantly higher concentration of Hg ( $20.76 \pm 15.02\text{ }\mu\text{g g}^{-1}\text{ p.s.}$ ) than the remaining areas ( $P < 0.05$ ), likely by the waste and drains of wastewater in rivers that discharged in the Upper Gulf of California. The highest mean concentration of Se was found in the GC ( $79.26 \pm 35.93\text{ }\mu\text{g g}^{-1}\text{ p.s.}$ ), where the sampled pups had the bigger size and age, this may indicate that pups were feeding on breast milk for longer time and therefore storing more higher concentrations of Se. There were no significant differences in Cd concentrations among the PN, PC and GN ( $P > 0.05$ ), while the mean lowest concentration of Cd was found in the GC ( $0.15 \pm 0.14\text{ }\mu\text{g g}^{-1}\text{ p.s.}$ ), where the highest levels of Cd were expected, since it is a zone with high productivity and where intense upwelling events occur; this contradiction may be due to the spatial and temporal variation in the diet of *Z. californianus*. Regarding differences between males and females in trace metals, only in the GN significant differences were observed in Hg levels ( $P < 0.05$ ). In this study, the molar ratio of Se:Hg was  $>1$  in all rookeries and there was no correlation between the two elements ( $P > 0.05$ ), suggesting that Se does not increase with increasing Hg.

**Keywords:** Trace metals, *Zalophus californianus* pups, hair, Gulf of California, Mexican Pacific Northwest, anthropogenic sources.

## Dedicatoria

*A Dios, por brindarme sabiduría, fuerza y paciencia para realizar  
y terminar mi tesis  
y  
a mi familia, en especial a mis padres Pedro y Lorena y a mi sobrinito  
Gael.*



## Agradecimientos

A CONACYT por el apoyo económico para mis estudios de maestría y la elaboración de ésta tesis.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), B. C., por aceptarme en el posgrado y darme la oportunidad de realizar mi tesis.

A mis directoras de tesis, por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo, por compartir sus conocimientos y por todo su apoyo durante la realización de la tesis. A la Dra. Lucila Lares por proporcionarme su material de laboratorio para llevar a cabo el análisis de mis muestras y a la Dra. Yolanda Schramm por haber hecho posible las salidas de campo. Muchas gracias de verdad a ambas que sin su apoyo esta tesis no hubiera sido posible.

A mis sinodales, la Dra. Elena Solana y la Dra. Ernestina Castro, gracias por aceptar ser parte de mi comité, por su tiempo y sus valiosas observaciones.

Gracias a la Secretaria de Gobernación, Oficio No. UG/211/0834/2014 por permitirnos descender en las islas de estudio.

A la SEMARNAT, Dirección General de Vida Silvestre, Oficio No. SGPA/DGVS/08369/14 por permitirnos coleccionar las muestras.

Gracias a la no objeción por parte de la CONANP (Área de Protección de Flora y Fauna Islas del Golfo de California en Baja California), Oficio No. F00.DRPBCPN.00586/2014 y a la CONANP (Área de Protección de Flora y Fauna Islas del Golfo de California en Sonora), Oficio No. APFF IGC-Sonora-095-14.

Gracias a los técnicos de laboratorio, en especial a Pablo Romero, por el tiempo dedicado a estandarizar la metodología para la digestión de los metales, que sin duda fue algo que nos llevó bastante tiempo, gracias por su paciencia, compañía y sus palabras de aliento en momentos difíciles.

A las personas que estuvieron participando en las capturas de lobos marinos, Yolanda Schramm, Paulette Durazo, Ricardo Alamán, Alex Arias, Claudia Tapia, Lupita Ruiz, Denise Lubinsky, Eulogio López Reyes, Lorena Figueroa, Selene Herrera, al apoyo de Prescott College, Centro de Estudios Culturales y Ecológicos, Bahía de Kino, Sonora, en especial a Héctor Pérez Puig, Irene Espinosa Gonzales, el capitán Cosme Damian Becerra y a Jorge Miros.

A mis compañeros de maestría, por todos los buenos recuerdos que me quedara de cada uno de ustedes, en especial agradezco la amistad de Fer, Tati, Jose Carlos (JC) y Yai.

A mis amigos externos a la maestría, gracias por todos las anécdotas que guardare en mi memoria, sus buena vibras, personas hermosas con las que me rodee durante mi estancia en Ensenada y estos últimos años.

A mi familia Ensenadense (roomies), Paulette, Mel, Danny, por todo su cariño, su amistad y por lo que aprendimos de cada uno de nosotros, los quiero. También a las mascotas estrellas a Carlota y a Lucrecia las extrañare mucho.

A mi mejor amigo y novio Juanpy, gracias por estar ahí en todo momento apoyándome incluso a distancia, te quiero.

A mis papás y hermanos, gracias por todo su apoyo y cariño, por confiar en mí, y a mi sobrinito Gael que se recuperó y venció la batalla contra el cáncer, los quiero mucho.

# Tabla de contenido

	Página
<b>Resumen español</b> .....	ii
<b>Resumen inglés</b> .....	iii
<b>Dedicatorias</b> .....	iv
<b>Agradecimientos</b> .....	v
<b>Lista de figuras</b> .....	ix
<b>Lista de tablas</b> .....	xi
<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	1
1.1 Elementos traza.....	1
1.2 Mercurio (Hg) en el ecosistema marino.....	2
1.3 Selenio (Se) en el ecosistema marino.....	3
1.3.1 Detoxificación del Hg a través del Se en mamíferos marinos.....	4
1.4 Cadmio (Cd) en el ecosistema marino.....	4
1.5 Mamíferos marinos como bioindicadores de metales traza.....	5
1.6 Utilización de pelo para determinar metales traza.....	5
1.7 Biología de <i>Zalophus californianus</i> .....	6
1.7.1 Reproducción.....	6
1.7.2 Filopatría en hembras lactantes.....	6
1.7.3 Alimentación.....	7
1.7.4 <i>Zalophus californianus</i> como bioindicador de metales traza.....	7
1.8 Antecedentes.....	8
<b>Capítulo 2. Hipótesis</b> .....	11
<b>Capítulo 3. Objetivos</b> .....	12
3.1 Objetivo general.....	12
3.1.1 Objetivos particulares.....	12
<b>Capítulo 4. Área de estudio</b> .....	13
<b>Capítulo 5. Metodología</b> .....	15
5.1 Trabajo de campo.....	15
5.2 Trabajo de laboratorio.....	16
5.2.1 Lavado de material.....	16
5.2.2 Lavado de las muestras.....	16
5.2.3 Digestión de las muestras.....	17



5.2.3.1 Determinación de Hg y Cd.....	17
5.2.3.2 Determinación de Se.....	18
5.2.4 Determinación de Hg y Se por espectrofotometría de absorción atómica por generación de vapor/hidruros y horno de grafito.....	19
5.2.5 Determinación de Cd por espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito.....	20
5.3 Control de calidad.....	21
5.4 Análisis estadístico.....	22
	Página
<b>Capítulo 6. Resultados.....</b>	<b>23</b>
6.1 Concentraciones de Hg en pelo de <i>Z. californianus</i> .....	23
6.1.1 Relación entre la concentración de Hg y el sexo de los organismos.....	24
6.2 Concentraciones de Se en pelo de <i>Z. californianus</i> .....	25
6.2.1 Relación entre la concentración de Se y el sexo de los organismos.....	26
6.3 Correlación y proporción molar entre el Se y Hg.....	27
6.4 Concentraciones de Cd en pelo de <i>Z. californianus</i> .....	29
6.4.1 Relación entre la concentración de Cd y el sexo de los organismos.....	30
<b>Capítulo 7. Discusión.....</b>	<b>32</b>
<b>Capítulo 8. Conclusiones.....</b>	<b>41</b>
<b>Lista de referencias bibliográficas.....</b>	<b>43</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>53</b>

## Lista de figuras

Figura		Página
1	Ubicación del área de estudio. Islas Coronado e islas San Benito localizadas en el occidente de la península de Baja California e islas Roca Consag y San Esteban en el Golfo de California.....	14
2	Horno de Microondas marca ETHOS TC.....	17
3	Rampa de temperatura correspondiente al programa del horno microondas ETHOS TC.....	18
4	Rampa de temperatura correspondiente al programa de pre-reducción del horno microondas ETHOS TC.....	18
5	Espectrofotómetro de absorción atómica y generador de vapor/hidruros.....	19
6	Concentración de Hg (media $\pm$ error estándar) en pelo de crías de <i>Z. californianus</i> , PN corresponde a islas Coronado, PC corresponde a islas San Benito, GN a isla Roca Consag y GC corresponde a isla San Esteban. Símbolos iguales indican que no hay diferencias significativas.....	24
7	Concentración de Hg (media $\pm$ error estándar) en machos y hembras de <i>Z. californianus</i> en cada zona de estudio. En donde PN corresponde a islas Coronado, PC a islas San Benito, GN a isla Roca Consag y GC a isla San Esteban. Asteriscos (*) indican que hay diferencias significativas.....	25
8	Concentración de Se (media $\pm$ error estándar) en pelo de crías de <i>Z. californianus</i> , PN corresponde a islas Coronado, PC corresponde a islas San Benito, GN a isla Roca Consag y GC corresponde a isla San Esteban. Símbolos iguales indican que no hay diferencias significativas.....	26
9	Concentración de Se (media $\pm$ error estándar) en machos y hembras de <i>Z. californianus</i> en cada zona de estudio. En donde PN corresponde a islas Coronado, PC a islas San Benito, GN a isla Roca Consag y GC a isla San Esteban. No se presentaron diferencias significativas ( $P > 0.05$ ).....	27
10	Relación entre las concentración de Se y Hg en el PN (●), PC (●), GN (●), y GC (●).....	28

11	Relación molar Se:Hg en el pelo de crías de <i>Z. californianus</i> en las distintas zonas de estudio. Símbolos iguales indican que no hay diferencias significativas. Barras verticales representan el error estándar.....	29
12	Concentración de Cd (media $\pm$ error estándar) en pelo de crías de <i>Z. californianus</i> , PN corresponde a islas Coronado, PC corresponde a islas San Benito, GN a isla Roca Consag y GC corresponde a isla San Esteban. Símbolos iguales indican que no hay diferencias significativas.....	30
13	Concentración de Cd (media $\pm$ error estándar) en machos y hembras de <i>Z. californianus</i> en cada zona de estudio. En donde PN corresponde a islas Coronados, PC a islas San Benito, GN a isla Roca Consag y GC a isla San Esteban. No se presentaron diferencias significativas ( $P > 0.05$ ).....	31

## Lista de tablas

Tabla		Página
1	Programa de inyección de la muestra para Hg y Se (generador vapor/hidruros; FIAS program).....	20
2	Programa utilizado para la detección de Hg y Se (horno de grafito; furnace program).....	20
3	Programa utilizado para la detección de Cd (horno de grafito; furnace program).....	21
4	Valores obtenidos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) de los elementos traza a partir del material de referencia NIES CRM13 Human Hair.....	21
5	Número total de muestras obtenidas en cada colonia, incluyendo el sexo de las crías y número de muertos.....	23

# Capítulo 1. Introducción

---

## 1.1 Elementos traza

Los elementos traza se presentan naturalmente en el medio ambiente mediante un balance biogeoquímico, sin embargo, este balance natural puede ser alterado por aportes derivados de las actividades humanas, ya sea, aumentando la tasa a la cual los metales son transportados a los distintos reservorios, o alterando su composición química original (Benjamin y Honeyman, 1992; AMAP, 2002).

Las fuentes antropogénicas de elementos traza provienen de procesos industriales como la minería, la quema de combustibles fósiles, las actividades agrícolas y acuícolas que producen descargas de aguas residuales, incluyendo aportes domésticos, entre otros. Para el caso del Noroeste del Pacífico mexicano, las principales emisiones antropogénicas son las descargas de aguas residuales de Point Loma en San Diego, California y la de Punta Bandera en Tijuana, Baja California (Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa, 2003). En el Golfo de California se destacan las grandes áreas para agricultura en el valle de Mexicali, Sonora y Sinaloa, que acarrean los drenes agrícolas que se componen también de los desechos provenientes de las comunidades rurales (García-Hernández *et al.*, 2001a).

Existen elementos traza tanto esenciales como no esenciales; los elementos que se consideran esenciales son aquellos que requiere el organismo para su crecimiento y ciclo de vida, pero que en concentraciones elevadas se pueden considerar tóxicos, como es el caso del selenio (Se), hierro (Fe) y zinc (Zn); mientras que los no esenciales son aquellos que no presentan ninguna función biológica y pueden ser tóxicos incluso a bajas concentraciones, como el mercurio (Hg), cadmio (Cd) y plomo (Pb) (Jakimska *et al.*, 2011). Ambos tipos de elementos pueden llegar a generar daños en el ecosistema marino, ya que, al no ser biodegradables, su tiempo de residencia en el océano es muy largo y por lo tanto, se acumulan en tejidos y órganos de los organismos por medio de dos procesos, bioacumulación y biomagnificación (Gobas y Morrison, 2000; Jakimska *et al.*, 2011). El primero, se presenta cuando la cantidad del elemento que es asimilada

por el organismo es mayor a la del medio que lo rodea, esto sucede cuando la cantidad del elemento que se absorbe es mayor a la que se desecha, mientras que la biomagnificación, es el proceso en el cual el elemento incrementa su concentración a través de la cadena trófica, en donde los depredadores tope tienden a acumular los niveles más altos de estos xenobióticos (Danis *et al.*, 2005).

## 1.2 Mercurio (Hg) en el ecosistema marino

El Hg se ha estudiado ampliamente, debido a que es considerado uno de los elementos más tóxicos y es uno de los pocos elementos que se biomagnifica a través de la cadena trófica (Morel *et al.*, 1998; Dietz *et al.*, 2000; Campbell *et al.*, 2005). El Hg elemental ( $\text{Hg}^0$ ) es el más abundante en la atmósfera y debido a que es altamente volátil se transporta fácilmente, este es oxidado a Hg inorgánico ( $\text{Hg}^{2+}$ ) para luego ser depositado en los ambientes terrestres y marinos, siendo altamente soluble en el agua (Morel *et al.*, 1998; AMAP, 2011). La transformación de Hg inorgánico a orgánico, metilmercurio ( $\text{MeHg}^+$ ), ocurre a través de procesos microbianos (Berlin, 1979). El  $\text{MeHg}^+$  es la forma más tóxica del Hg y es en la forma que logra biomagnificarse más eficientemente a lo largo de la cadena trófica. La mayor parte del Hg que está presente en los peces es  $\text{MeHg}^+$ , y es principalmente como es asimilado por los mamíferos piscívoros (Bloom, 1992; Reijnders, 1980).

En los mamíferos marinos, el  $\text{MeHg}^+$  afecta principalmente el sistema nervioso incluyendo deficiencias sensoriales y motoras, estado letárgico y anorexia (Das *et al.*, 2003; Zahir *et al.*, 2005). También puede provocar alteraciones en el feto ya que el  $\text{MeHg}^+$  se transfiere a la placenta y en menor grado a la leche materna (Wagemann *et al.*, 1988; Habran *et al.*, 2012).

Las concentraciones más altas de Hg se han reportado en el hígado de mamíferos marinos (Dietz *et al.*, 1998), ya que de acuerdo a varios estudios, han encontrado que la demetilación ocurre en este órgano (Dietz *et al.*, 2000), es decir, que transforman el  $\text{MeHg}^+$  a su forma menos tóxica ( $\text{Hg}^{2+}$ ). Se ha mencionado que otros mamíferos, como el oso polar y los pinnípedos, probablemente también utilizan otras estrategias, como

excretar el  $\text{MeHg}^+$  a medida que va creciendo el pelo o mediante la orina y heces (Dietz *et al.*, 2006; Brookens *et al.*, 2007).

### 1.3 Selenio (Se) en el ecosistema marino

El Se, por otra parte, es un elemento traza esencial para los organismos, algunas de sus funciones biológicas incluyen el crecimiento y desarrollo de los mismos, funciones homeostáticas, protección antioxidante para prevenir daño celular ante condiciones oxidativas, entre otras (Hamilton, 2004; Jurkovic *et al.*, 2008); pero sus niveles en la dieta no deben de exceder ni ser deficientes, ya que pueden causar severos daños. El Se ocurre naturalmente en su forma elemental ( $\text{Se}^0$ ),  $\text{Se}^{4+}$  y  $\text{Se}^{6+}$ . El  $\text{Se}^{6+}$  es predominante en suelos alcalinos de zonas semiáridas y en el océano se encuentra a mayores concentraciones en la superficie, mientras que el  $\text{Se}^{4+}$  predomina en suelos de zonas húmedas y dentro del océano generalmente se encuentra en aguas profundas (Measures y Burton, 1978; Adriano, 1986). Su concentración abunda en rocas ígneas y sedimentarias pero también sus fuentes pueden ser antrópicas, incluyendo los desperdicios industriales, aguas de riego de zonas agrícolas y fertilizantes, entre otros (Ohlendorf, 1989). Una vez que el Se llega al ambiente marino, es asimilado por los organismos marinos. Las bacterias en este medio, llegan a concentrar Se a niveles muy altos, que pueden ser el vínculo por el cual se distribuya a través de la cadena trófica (Sandholm *et al.*, 1973). Los depredadores tope obtienen el Se por ingesta de agua y por alimento, pero al parecer la principal fuente es el alimento (Birkner, 1978; Pelletier, 1985; Hamilton, 2004). Estos depredadores, al igual que lo hacen con el Hg, tienden a bioacumular y a biomagnificar el Se, por lo que si exceden de sus límites de tolerancia pueden llegar a tener efectos negativos en la salud (Hamilton, 2004). Se sabe muy poco de la toxicidad del Se en mamíferos marinos, pero algunos de los efectos adversos que se han observado en mamíferos terrestres y aves son: pérdida de peso, disnea, pérdida de pelo e incluso la muerte (Yang *et al.*, 1983; Raisbeck *et al.*, 1993; O'Toole y Raisbeck, 1995, 1997). El Se se transfiere de madres a crías durante la gestación pero principalmente durante los periodos de lactancia, como es el caso de los pinnípedos (Habran *et al.*, 2012). Sin embargo, cabe destacar, que los mamíferos marinos toleran

concentraciones muy elevadas de metales traza y por lo tanto, se han observado muy pocos casos de intoxicación (Law, 1996).

### **1.3.1 Detoxificación del Hg a través del Se en mamíferos marinos**

Los mamíferos marinos tienen la capacidad de contrarrestar la toxicidad del Hg a través del Se, formando compuestos orgánicos e inorgánicos de ambos elementos en una proporción molar 1:1 (Yoneda y Suzuki, 1997; Wang *et al.*, 2001; Ikemoto *et al.*, 2004a). Esta relación fue observada por primera vez por Parizek y Ganther (1967) en ratas y codornices. Más adelante Koeman *et al.* (1973) observaron una correlación positiva entre el Hg y Se, en una relación molar de 1 en hígado y riñón de mamíferos marinos. Esta relación molar explica porque en los mamíferos marinos se han observado altos niveles de Hg en el hígado y en el caso de los osos polares, en el riñón (Dietz *et al.*, 2000), sin presentar daños hepáticos y renales, respectivamente. A pesar de esto, estudios más recientes han encontrado una relación molar desviada de 1, especialmente en organismos juveniles (Woshner *et al.*, 2001; Brookens *et al.*, 2007; Correa, 2013; McHuron *et al.*, 2014), por lo que se ha propuesto que la relación molar típica de 1:1 podría observarse principalmente en adultos que son los que mantienen concentraciones más elevadas de Hg en relación con las crías (Dietz *et al.*, 2000; Wagemann *et al.*, 2000).

## **1.4 Cadmio (Cd) en el ecosistema marino**

Además del Hg, también el Cd es considerado uno de los elementos más tóxicos (Das *et al.*, 2003). En ambientes marinos predomina en su forma disuelta Cd (II) y es en esta forma, como es asimilado por los organismos directamente del agua. El Cd tiende a bioacumularse principalmente en el riñón, seguido del hígado y en menor concentración en el músculo y grasa, el cual puede llegar a causar deformaciones en el esqueleto, disfunciones renales y cardiovasculares, efectos teratogénicos y mutagénicos (Förstner, 1980; Lamphère *et al.*, 1984; Jonnalagadda y Prasada Rao, 1993).



Algunas de las fuentes antropogénicas del Cd son los procesos industriales, minería y desechos agrícolas (Oliver *et al.*, 2002). Sin embargo, en zonas cercanas a la región de las Grandes Islas el Cd proviene principalmente de eventos físicos como las surgencias (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1991, Segovia-Zavala *et al.*, 1998). Este elemento, en su forma disuelta tiene a una distribución vertical tipo nutriente, es decir, que en superficie se encuentra en concentraciones bajas y va aumentando con la profundidad, indicando que el Cd en superficie está siendo consumido por el fitoplancton (Boyle *et al.*, 1976; Bruland *et al.*, 1978; Delgadillo-Hinojosa *et al.*, 2001).

### **1.5 Mamíferos marinos como bioindicadores de metales traza**

Para determinar el impacto que tienen las actividades antropogénicas en el ecosistema, se utilizan organismos centinelas que permiten monitorear los elementos traza que se bioacumulan en las redes tróficas y evaluar el grado de contaminación del ecosistema en el que habitan (Bossart, 2006). Estos organismos cuentan con las características de ser especies longevas, depredadores tope, que requieren una gran cantidad de alimento para mantener su alto metabolismo y son filopátricas (Reddy *et al.*, 2001; Wells *et al.*, 2004). Generalmente se prefieren a los mamíferos marinos por ser especies carismáticas, aparte de que cumplen con las características antes mencionadas para ser un buen bioindicador (Bossart, 1999).

### **1.6 Utilización de pelo para determinar metales traza**

La concentración de metales traza generalmente se ha medido en tejidos internos, incluyendo el hígado, riñón, músculo y tejido cerebral. Sin embargo, el pelo es un tejido que se ha utilizado también para determinar los metales, ya que es una forma semi-invasiva y relativamente fácil de recolectar. Las concentraciones de metales traza que se reflejan en el pelo provienen de la circulación sanguínea y de las deposiciones del medio externo (Yasutake y Hachiya, 2006). Como ya se mencionó anteriormente, los organismos que mudan anualmente, tienen la capacidad de excretar los metales traza por el pelo, (Wenzel *et al.* 1993; Brookens *et al.*, 2007). El mayor porcentaje de Hg total en pelo está en su forma más tóxica (MeHg<sup>+</sup>) (Dolbec *et al.*, 2001), es por esto que la

excreción de Hg a través del pelo puede ser muy importante para especies que se encuentran cerca de zonas urbanizadas con altos niveles de contaminantes tóxicos (McHuron, 2012).

## **1.7 Biología de *Zalophus californianus***

En este estudio se utilizó el lobo marino de California *Zalophus californianus* que pertenece a la Familia Otariidae del Orden Carnívora (Bertha y Sumich, 1999). Este pinnípedo es el más abundante en México, su distribución abarca desde el sur de Canadá hasta México, incluyendo el Golfo de California (Lowry *et al.*, 1992). Actualmente se estima que la población global de *Z. californianus* es de 350 mil individuos (Carreta *et al.*, 2005). Son especies polígamas, y muestran un dimorfismo sexual muy marcado, donde los machos pesan entre 200 y 400 kg y miden de 2 a 2.5 m mientras que las hembras pesan entre 70 y 110 kg y miden aproximadamente 1.5 m (Iwama *et al.*, 1997).

### **1.7.1 Reproducción**

La temporada reproductiva dura aproximadamente 10 semanas (García-Aguilar y Auriolos Gamboa, 2003). Los nacimientos comienzan en verano entre mayo y julio (Odell, 1975; Auriolos-Gamboa y Zavala-González, 1994; García-Aguilar y Auriolos-Gamboa, 2003), donde dan a luz una cría por año (Peterson y Bartholomew, 1967; Heath, 1989). Sin embargo, la época de reproducción entre las colonias del noroeste del Pacífico y las del Golfo de California están desfasadas por días (~ 8 días). En el Golfo de California el período reproductivo comienza antes, por lo que es más largo y el tiempo entre el parto y la cópula es mayor a 30 días, mientras que en las colonias del Pacífico es de 21 días (García-Aguilar y Auriolos-Gamboa, 2003).

### **1.7.2 Filopatría en hembras lactantes**

El periodo de lactancia dura aproximadamente un año, aunque en algunas ocasiones llega a extenderse hasta dos o tres años más (Newsome *et al.*, 2006). Las hembras después de unos días del parto, regresan nuevamente a sus viajes de alimentación (~30 km alrededor de la colonia) (Kuhn *et al.*, 2004), regresando aproximadamente cada 2 días para amamantar a sus crías (García-Aguilar y Aurióles-Gamboa, 2003). Lo anterior es referente a que las hembras son fieles a los sitios de crianza y además presentan filopatría, tienden a reproducirse en el sitio donde nacieron (Gentry y Kooyman, 1986), por lo que la dimensión del área de alimentación, es restringida para las hembras (García-Rodríguez y Aurióles-Gamboa, 2004). La variación de la disponibilidad del alimento es un factor importante sobre la condición corporal de las crías, ya que una hembra que pasa menos tiempo con su cría la alimenta con menos frecuencia, afectando su tasa de crecimiento (García-Aguilar y Aurióles-Gamboa, 2003).

### **1.7.3 Alimentación**

El lobo marino de California se considera oportunista en su conducta alimentaria, debido a la gran variedad de especies que componen su dieta (Antonelis y Fiscus, 1980). Se alimenta principalmente de peces y en menor proporción de cefalópodos y crustáceos (Antonelis y Fiscus, 1980; García-Rodríguez y Aurióles-Gamboa, 2004). Los peces que conforman su dieta son tanto pelágicos como bentónicos; en los pelágicos, el lobo marino depreda principalmente a los que forman cardúmenes como la sardina Monterrey (*Sardinops caeruleus*), la anchoveta norteña (*Engraulis mordax*), la macarela del Pacífico (*Scomber japonicus*) y la merluza norteña (*Merluccius productus*) (Fiscus y Baines, 1966; Antonelis y Fiscus, 1980; Lowry *et al.*, 1991; García-Rodríguez y Aurióles-Gamboa, 2004).

### **1.7.4 *Zalophus californianus* como bioindicador de metales traza**

De acuerdo a lo anterior, el lobo marino *Z. californianus* es un depredador de alto nivel trófico y representa una especie que cumple un papel importante en el mantenimiento de la estructura y dinámica del medio en el que habita (Le Boeuf *et al.*, 1983). Es

reconocida como una especie apropiada para monitorear condiciones del ecosistema, siendo bioindicador de características ambientales específicas (Aurioles-Gamboa y Zavala-González, 1994). Las crías también son muy buenos indicadores debido a que representan los niveles de contaminación en las madres, ya que los metales traza son transferidos a través de la placenta y de la leche materna y por otra parte son más fáciles de capturar en comparación con los adultos (Wagemann *et al.*, 1988; Elorriaga y Aurioles-Gamboa, 2008; Habran *et al.*, 2012).

## 1.8 Antecedentes

Las concentraciones de metales traza (Hg, Se, Pb, Cu, Fe y Zn) en pelo de crías de *Z. californianus* han sido determinadas previamente en ocho colonias reproductivas del Golfo de California. Dicho estudio fue realizado por Elorriaga y Aurioles-Gamboa (2008), quienes reportaron los niveles más altos de Hg y Se en tres colonias incluyendo Roca Consag con un promedio de  $14.1 \pm 9.30 \mu\text{g g}^{-1}$  peso seco (p.s.) de Hg y  $14.3 \pm 6.46 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. de Se; mientras que los valores más bajos de Hg fueron encontrados en San Esteban ( $6.75 \pm 4.84 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.) y los de Se en la colonia de San Pedro Mártir ( $3.63 \pm 3.48 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.). Ellos encontraron una correlación positiva entre el Hg y el Se en las tres colonias con los valores más altos de Hg, indicando una posible biomagnificación por parte del Se. Otro estudio realizado por Szteren y Aurioles-Gamboa (2013) en el Golfo de California, determinaron las concentraciones de elementos traza (Al, As, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Se y Zn) en cráneo de *Z. californianus* de cuatro regiones geográficas ( Golfo Norte, Ángel de la Guarda, Golfo Central y Golfo Sur) con el fin de evaluar el grado de contaminación de cada región; el valor promedio más alto de Hg ( $0.16 \pm 0.29 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.) se encontró en la región del Golfo Norte.

En California se han realizado algunos estudios con *Phoca vitulina*. Brookens *et al.* (2007) midieron metales traza en pelo, hígado y sangre de crías, juveniles y adultos en cuatro zonas urbanizadas (bahía de Monterey, bahía de San Francisco, Pt. Reyes y Humboldt). La concentración promedio de Hg en pelo de crías que reportaron fue de  $8.200 \pm 0.611 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. Estos autores no encontraron diferencias significativas entre sexos (en crías) ni entre las distintas localidades de estudio. La relación molar entre el

Se y Hg que reportaron en crías no fue de 1:1. Sin embargo, encontraron una correlación positiva entre las concentraciones de Hg en pelo y sangre indicando la estrecha relación que hay entre ambos tejidos. McHuron *et al.* (2014) determinaron el Hg y Se en pelo y sangre de juveniles y adultos de la misma especie en tres zonas de California (Elkhorn Slough, la bahía de San Francisco y la bahía Tomales). Los organismos muestreados en las bahías de San Francisco y Tomales tuvieron las concentraciones más altas de Hg en pelo ( $\sim 18 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.), resultado de los aportes antropogénicos de Hg en estas zonas; el promedio total de Hg en pelo fue de  $19.60 \pm 1.44 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. y de Se fue de  $2.10 \pm 0.14 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. Estos autores tampoco encontraron una relación molar de 1:1 de Se y Hg en pelo.

Más al sur, en la zona fronteriza de Estados Unidos y México, Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa (2003) determinaron la distribución espacial de Hg en la costa noroccidental de Baja California, desde Punta Bandera hasta San Quintín, utilizando el mejillón *Mytilus californianus* como bioindicador. Lo relevante de este estudio fue que el Hg presentó un gradiente de norte a sur ( $0.33\text{-}0.094 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s., respectivamente), asociándolo a los aportes antropogénicos de Hg de la zona norte.

Para el Cd, se ha demostrado que sus aportes a las aguas superficiales están más relacionados a eventos físicos, como las surgencias o mezcla vertical. En el Golfo de California, Delgadillo-Hinojosa *et al.* (2001) reportaron la distribución vertical de Cd disuelto desde la superficie hasta los 1000 m de profundidad. Lo que observaron fue que el Cd mantuvo una distribución vertical tipo nutriente en todos los puntos de muestreo, donde las concentraciones de Cd superficiales eran menores comparadas con las de aguas más profundas. Los niveles superficiales de Cd más altos ( $0.21\text{-}0.35 \text{ nmol l}^{-1}$ ) se encontraron en la zona de las Grandes Islas, cerca de isla San Esteban, debido a la fuerte mezcla vertical que se presenta. Segovia-Zavala *et al.* (2011) muestrearon en el Canal de Ballenas, también una zona cercana a isla San Esteban, donde encontraron concentraciones de Cd más altas en relación con otras zonas muy productivas del Golfo de California y la Corriente de California (CC). Estos autores también observaron un perfil de tipo nutriente en la distribución vertical del Cd. Sin embargo, la concentración promedio del perfil de Cd ( $0.92 \pm 0.14 \text{ nmol l}^{-1}$ ) encontrada

fue mayor que las concentraciones más altas de las aguas superficiales de la región de las Grandes Islas reportadas por Delgadillo-Hinojosa *et al.* (2001).

En la costa noroccidental de Baja California también se han realizado estudios sobre los niveles de Cd en las zonas de surgencias costeras cercanas a la frontera de Estados Unidos y México. Segovia-Zavala *et al.* (1998) reportaron valores entre 0.14-0.166 nmol l<sup>-1</sup> de Cd cercanas a la costa y valores más bajos entre 0.03-0.058 nmol l<sup>-1</sup> lejos de la costa. Segovia-Zavala *et al.* (2004) utilizaron el mejillón *Mytilus californianus* como bioindicador para determinar los niveles de Cd en dos zonas, una zona influenciada por aportes antropogénicos (islas Coronado) y otra zona influenciada por surgencias costeras (Punta Banda); la concentración promedio de Cd fue mayor en la zona de Punta Banda ( $17.23 \pm 1.89 \mu\text{g g}^{-1}$ ) que en islas Coronado ( $9.86 \pm 1.37 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.) indicando que el gradiente de sur-norte que se presenta es debido a que los eventos de surgencia son más intensos en el sur que en la región norte.

## Capítulo 2. Hipótesis

---

Las concentraciones de Hg y Se en el pelo de *Z. californianus* son superiores en las colonias expuestas a mayor impacto antropogénico, mientras que las concentraciones de Cd son superiores en las colonias aledañas a las zonas de surgencias.

La correlación entre las concentraciones de Se y Hg en pelo de *Z. californianus* es positiva.

No hay diferencias significativas en las concentraciones de Hg, Cd y Se entre machos y hembras de crías de *Z. californianus*.

En todas las colonias las concentraciones de Hg y Se son mayores con respecto al Cd debido a que tienden a biomagnificarse en el organismo.

## Capítulo 3. Objetivos

---

### 3.1 Objetivo general

Evaluar las concentraciones de mercurio, cadmio y selenio en crías de *Zalophus californianus* para comparar el grado de contaminación en colonias del Pacífico Noroeste de México y del Golfo de California.

#### 3.1.1 Objetivos particulares

Estimar las concentraciones de Hg, Cd y Se en el pelo de crías del lobo marino *Z. californianus* en las colonias de las islas Coronado y San Benito en el Pacífico Noreste e islas Roca Consag y San Esteban en el Golfo de California.

Determinar si existen diferencias significativas en las concentraciones de Hg, Cd y Se en el pelo de *Z. californianus* entre las zonas expuestas a mayor impacto antropogénico y las de menor impacto.

Determinar si existen diferencias significativas en las concentraciones de Hg, Cd y Se en el pelo de *Z. californianus* entre las colonias del Pacífico y el Golfo de California.

Contrastar si hay diferencias significativas en la concentración de Hg, Cd y Se entre machos y hembras de *Z. californianus*.

Evaluar la proporción Se:Hg para estimar si existe un efecto de desintoxicación en los organismos.



## Capítulo 4. Área de estudio

---

El área de estudio comprende las islas Coronado y San Benito en el occidente de la península de Baja California e islas Roca Consag y San Esteban en el Golfo de California (Figura 1).

Las islas Coronado y San Benito forman parte de las 16 islas principales del Pacífico, las cuales son altamente productivas ya que la Corriente de California (CC) fluye hasta el sur de la península y es caracterizada por acarrear, la mayor parte del año y principalmente en primavera y verano, aguas frías del fondo ricas en nutrientes, fenómeno llamado surgencia (Hickey, 1979). Estas surgencias explican la riqueza de vida silvestre de la región, donde se reproducen 59 especies de aves, 39 de anfibios y reptiles, 18 de mamíferos terrestres y 4 de pinnípedos (Álvarez-Castañeda y Patton, 1999; Erickson *et al.*, 2001; Case *et al.*, 2002; Grismer, 2002). Actualmente se estima que la población global de *Z. californianus* es de 350 mil individuos (Carreta *et al.*, 2005) de los cuales 63 mil se localizan en la costa oeste de la Península de Baja California (Maravilla-Chávez y Lowry, 2006).

Las islas Coronado es un grupo de tres islas (Norte, Medio y Sur) de origen continental donde predomina el matorral costero. Se encuentran situadas frente a la ciudad de Tijuana, Baja California (Norte: 32° 26' 26.24" N, 117° 17' 51.07" O; Medio: 32° 25' 2.96" N, 117° 15' 39.36" O; Sur: 32° 24' 33.17" N, 117° 14' 46.34" O). La isla Coronado Norte tiene un área de 39.15 ha, la del medio 11.76 ha, y la del sur cuenta con un área de 122.2 ha, siendo la de mayor tamaño y la más cercana al continente (13 km) (Samaniego *et al.*, 2007).

El complejo de islas San Benito también se conforma de tres islas: San Benito Oeste (28° 18' 22.81" N, 115° 35' 43.63" O) San Benito Medio y San Benito Este (28° 18' 14.18" N, 115° 32' 42.39" O) de origen continental, localizadas frente a la costa oeste de isla Cedros en el Océano Pacífico. Cuenta con una población aproximada de 60 habitantes que se dedican a la pesca como actividad económica (Samaniego *et al.*, 2007).

El Golfo de California se ubica al noroeste de México y se extiende desde el delta del Río Colorado hasta Cabo San Lucas en el extremo sur de la península de Baja California, y cabo Corrientes, Jalisco en el continente. Es un área de características templadas y tropicales donde se presentan frecuentes eventos de surgencias y mezcla debido principalmente a los amplios intervalos de marea (Zeitzschel, 1969) por lo que es muy rica en recursos, dando resultado a una elevada productividad de peces, aves y pinnípedos (Maldonado *et al.*, 1995). Se ha estimado que en el Golfo de California habitan entre 24 a 30 mil individuos aproximadamente de *Z. californianus* (Aurioles-Gamboa y Zavala-González, 1994; Szteren *et al.*, 2006) distribuidos en 13 colonias reproductivas, de las cuales, dos se consideran en este estudio. Isla Roca Consag ubicada en el Golfo Norte ( $31^{\circ} 06' N$ ,  $114^{\circ} 34' O$ ) con una superficie de 20 ha e isla San Esteban en el Golfo Centro ( $28^{\circ} 42' N$ ,  $112^{\circ} 36' O$ ) que cuenta con un área superficial de 4072 ha (Conservación de islas, 1998).

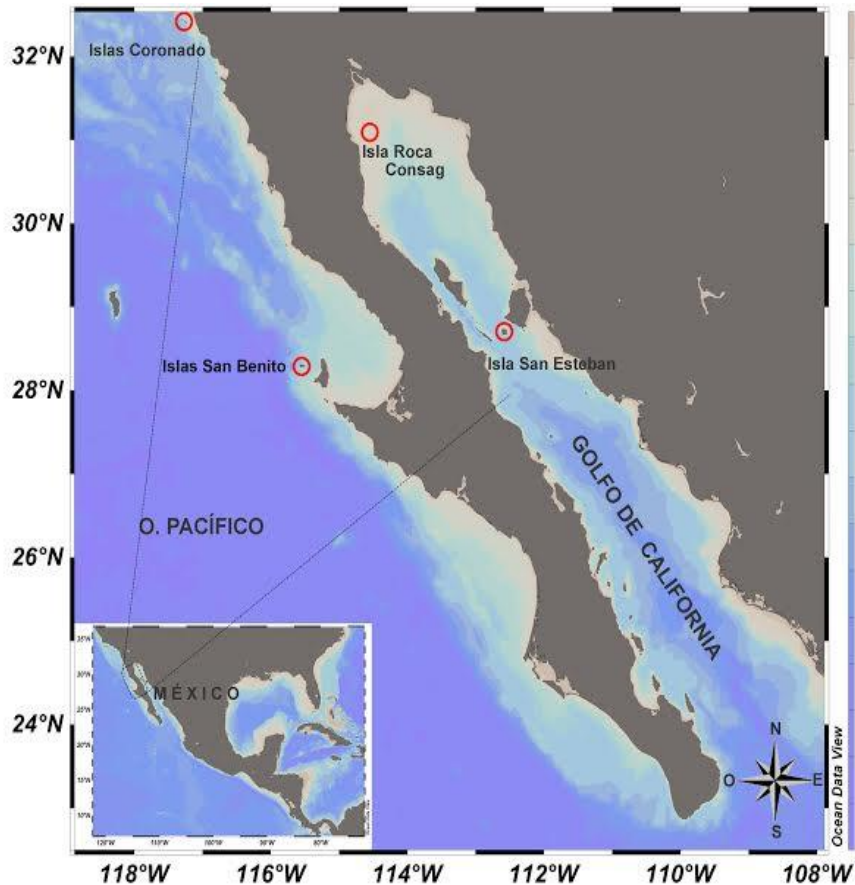


Figura 1. Ubicación del área de estudio. Islas Coronado e islas San Benito localizadas en el occidente de la península de Baja California e islas Roca Consag y San Esteban en el Golfo de California.

## Capítulo 5. Metodología

---

### 5.1 Trabajo de campo

Se tomaron muestras de pelo de crías de *Z. californianus* durante los periodos de lactancia en las cuatro zonas de estudio (Fig. 1). Con base en la información sobre las fechas de nacimientos de crías en cada zona, se estimó la edad aproximada de las crías.

Las capturas se realizaron en el año 2014 comenzando en la colonia de Roca Consag durante el mes de septiembre (días 19, 20 y 21) donde las crías capturadas tenían una edad aproximada entre 3 y 4 meses. En islas Coronado las capturas se realizaron el 17 de octubre con crías que tenían una edad aproximada entre 4 y 5 meses y las últimas capturas se realizaron en isla San Esteban los días 13 y 14 y en islas San Benito los días 28 y 29 del mes de noviembre, en este periodo se estimó que las crías capturadas tenían una edad entre 5 y 6 meses, en ambas islas.

Cada ejemplar se capturó mediante redes de aro flexible y se inmovilizaron sujetándolos por el cuello con guantes de carnaza. Una vez que las crías se tranquilizaron se cortó aproximadamente 2 g de pelo de la región dorsal inferior con tijeras de acero inoxidable y/o rasuradora eléctrica marca Wahl modelo Lithium ion. El pelo se depositó en bolsas de polietileno previamente etiquetadas con el número de muestra, fecha, lugar y el sexo de cada cría capturada.

Los instrumentos de corte se desinfectaron con alcohol para evitar contaminación entre muestras. Las muestras recolectadas se guardaron a una temperatura de -20 °C para su posterior análisis en el laboratorio.

Las capturas de crías se realizaron bajo el amparo del permiso de colecta de vida silvestre otorgado por SEMARNAT (Oficio No. SGPA/DGVS/08369/14). El trabajo en las islas se realizó con el permiso de la Secretaría de Gobernación (Oficio No. UG/211/0834/2014).

## **5.2 Trabajo de laboratorio**

Los procedimientos desde el lavado de las muestras hasta la lectura de los elementos fueron llevados a cabo en el laboratorio de Biogeoquímica de elementos traza del CICESE.

### **5.2.1 Lavado de material**

Todo el material utilizado para el procesamiento y análisis de las muestras se lavó previamente con jabón Citranox (libre de fosfatos) al 2%, y se colocó en un horno (THELCO) a 60 °C durante 12 h; se vació el contenido y se enjuagaron inicialmente con agua corriente y después con H<sub>2</sub>O destilada y desionizada (DD). Posteriormente fueron puestos en remojo en HCl al 50% y se dejaron en el horno nuevamente por 12 h a 60 °C. Finalmente, se enjuagaron tres veces con H<sub>2</sub>O DD.

### **5.2.2 Lavado de las muestras**

El lavado de las muestras consistió en tres enjuagues con acetona grado reactivo y tres con H<sub>2</sub>O DD con movimientos oscilatorios durante 5 min entre cada enjuague para remover contaminantes exógenos. Posteriormente, se pusieron a secar las muestras en el horno a 60 °C durante 24 h, y se guardaron en bolsas de polietileno previamente etiquetadas.

### **5.2.3 Digestión de las muestras**

#### **5.2.3.1 Determinación de Hg y Cd**

Para el proceso de digestión de las muestras se utilizó un horno microondas Milestone, modelo ETHOS TC (Fig. 2).



**Figura 2. Horno de Microondas marca ETHOS TC.**

Inicialmente en una navecilla se pesaron submuestras de pelo seco de aproximadamente 0.1 g y se colocaron en los vasos del microondas. A cada submuestra se le añadieron 3.75 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado (grado reactivo) y 1.25 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (relación 3:1); este último con la finalidad de reducir los vapores nitrosos y acelerar la digestión elevando la temperatura. Se sellaron por completo los vasos, se colocaron en el microondas y se corrió el programa de digestión que se muestra en la Fig. 3. La primera etapa consiste en una rampa que sube a una temperatura de 85 °C y se mantiene durante 5 min y la segunda etapa consiste en una rampa que sube a una temperatura de 170 °C y se mantiene durante 15 min, esta última etapa fue propuesta por Knott *et al.*, (2011). Terminado el programa se dejaron enfriar a temperatura ambiente, y por medio de matraces volumétricos cada solución se aforó a un volumen de 25 ml con  $\text{H}_2\text{O}$  DD. Las muestras se almacenaron en tubos graduados de polipropileno de 50 ml previamente lavados y etiquetados.

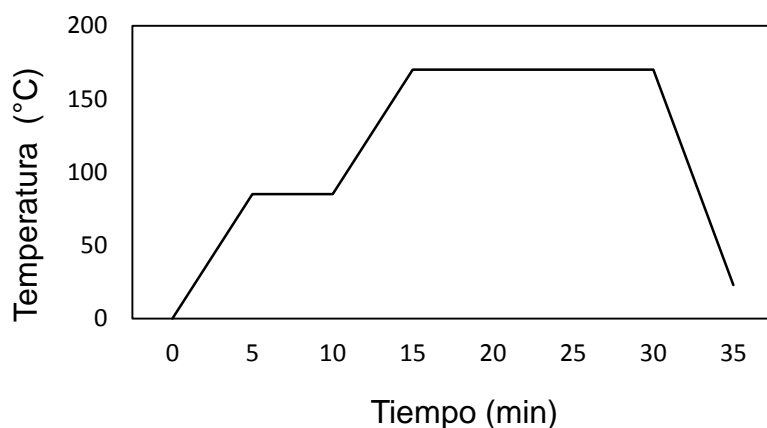


Figura 3. Rampa de temperatura correspondiente al programa del horno microondas ETHOS TC.

### 5.2.3.2 Determinación de Se

Para la determinación de selenio se adicionaron en vasos de microondas limpios, alícuotas de 10 ml de submuestra previamente digerida, más 10 ml de HCl concentrado grado reactivo (1:1 v/v). Se cerraron los vasos y se corrió el programa de pre-reducción con la finalidad de reducir el Se (VI) a Se (IV) (Fig. 4). El programa consiste en una rampa que sube a una temperatura de 95 °C y se mantiene durante 60 min (temperatura y tiempo propuesta por Knott *et al.*, 2011). Al terminar el programa, se dejaron enfriar las muestras a temperatura ambiente y se almacenaron en tubos graduados de polipropileno de 50 ml previamente lavados y etiquetados.

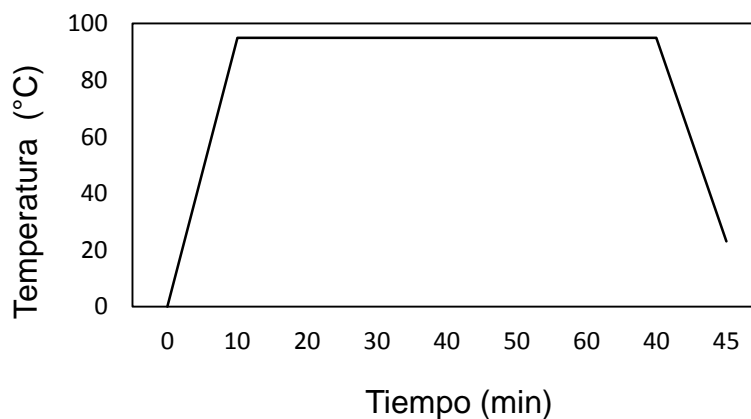


Figura 4. Rampa de temperatura correspondiente al programa de pre-reducción del horno microondas ETHOS TC.

### 5.2.4 Determinación de Hg y Se por espectrofotometría de absorción atómica por generación de vapor/hidruros y horno de grafito

La determinación de Hg y Se se realizó con un espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito (EAAHG) (Perkin Elmer modelo PinAAcle 900T), adaptado a un generador de vapor/hidruros (Perkin Elmer modelo FIAS 100) (Fig. 5), con inyección de gas argón y con lámparas específicas dependiendo del elemento. En este estudio se utilizaron lámparas de cátodo hueco considerando una longitud de onda de 253.65 nm para Hg y 196.03 nm para Se.

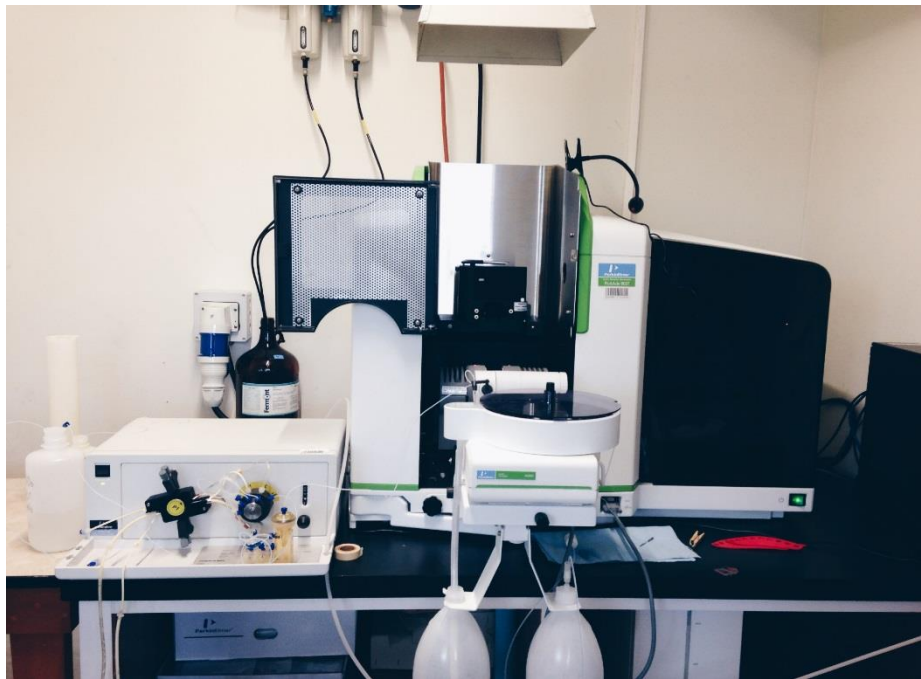


Figura 5. Espectrofotómetro de absorción atómica y generador de vapor/hidruros.

El generador de vapor/hidruros presenta dos mangueras de salida (desechos) y tres mangueras de entrada. En las mangueras de entrada se coloca borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$  0.2% m/v en 0.05% m/v NaOH), que funciona como agente reductor, y el  $\text{HNO}_3$  al 20% v/v (para Hg) y HCl al 10% v/v (para Se) los cuales actúan como acarreadores. La muestra es aspirada hacia el generador de vapor/hidruros, donde se lleva a cabo la reacción líquido/gas que pasa a través de una membrana y es arrastrado al horno de grafito para obtener el área bajo la curva, registrando así la concentración del elemento contenida en la submuestra digerida. El programa del generador de vapor/hidruros para

la inyección de la muestra y el programa de temperaturas para el análisis de Hg y Se se presentan en las Tablas 1 y 2.

**Tabla 1. Programa de inyección de la muestra para Hg y Se (generador vapor/hidruros; FIAS program)**

Paso	Tiempo (s)		Vel. Bomba 1		Válvula
	Hg	Se	Hg	Se	
Pre-llenado	20	15	80	120	Llenado
1	10	10	80	120	Llenado
2	5	5	80	120	Llenado
3	30	30	80	120	Inyección

**Tabla 2. Programa utilizado para la detección de Hg y Se (horno de grafito; furnace program)**

Paso	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Duración (s)
Secado	250	1	50
Calcinación	250	1	20
Atomización	2000	0	5
Limpieza	2300	1	3

Para la curva de calibración de Hg se prepararon soluciones estándar de 5, 10, 15 y 20 ppb ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) con una solución que iguala la matriz de las submuestras digeridas ( $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$  3:1 v/v). Mientras que para el Se se prepararon estándares de 2, 4 y 6 ppb, utilizando, de la misma manera, una solución igual a la matriz de las submuestras digeridas (3:1  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ , HCl, 1:1 v/v).

### **5.2.5 Determinación de Cd por espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito**

La determinación de cadmio se realizó con un espectrofotómetro de absorción atómica con la técnica de horno de grafito (EAAHG) (Perkin Elmer modelo PinAAcle 900T) a una longitud de onda de 228.80 nm. El programa de temperaturas para el análisis Cd se presenta en la Tabla 3.



Para el caso del Cd, se presentó interferencia por efecto de la matriz aumentando la señal del analito. Para eliminar los errores de la matriz se utilizó una curva de calibración por adición de estándar, que consiste en adicionar a la submuestra digerida diferentes volúmenes del estándar con concentraciones conocidas de Cd (0.25, 0.5 y 1 ppb) manteniendo un volumen final constante. La solución blanco fue preparada con la misma matriz que las submuestras digeridas (HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3:1 v/v).

**Tabla 3. Programa utilizado para la detección de Cd (horno de grafito; furnace program)**

Paso	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Duración (s)
Secado	110-130	15	60
Calcinación	130-500	10	20
Atomización	1500	0	5
Limpieza	2450	1	3

### 5.3 Control de calidad

Para verificar la exactitud de nuestros análisis se utilizó un material de referencia certificado por el Instituto Nacional para Estudios Ambientales de Japón (National Institute for Environmental Studies, Japan; CRM No. 13), el cual es una muestra de cabello humano con concentraciones conocidas de diferentes elementos. El porcentaje de recuperación obtenido para cada elemento a partir de la concentración del material de referencia se presenta en la Tabla 4.

**Tabla 4. Valores obtenidos ( $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s.) de los elementos traza a partir del material de referencia NIES CRM13 Human Hair**

Elemento	No. Pruebas	Valor certificado	Valor obtenido	Recuperación (%)
Hg	5	4.42 $\pm$ 0.2	4.36 $\pm$ 0.44	98.69
Se	5	1.79 $\pm$ 0.03	1.63 $\pm$ 0.07	91.13
Cd	6	0.23 $\pm$ 0.17	0.21 $\pm$ 0.02	92.88

Con la finalidad de verificar que el microondas funcionara adecuadamente, se corrió una submuestra del material de referencia en cada corrida de digestiones para Hg, Se y Cd y algunas submuestras con adición de estándar conocido del analito, para posteriormente, verificar la precisión y exactitud del aparato. A su vez, para comprobar la limpieza del material y la pureza de los reactivos empleados se utilizaron soluciones blanco (adicionando sólo los ácidos utilizados en la digestión). El límite de detección metodológico (tres veces la desviación estándar del blanco) fue de 0.002 ppb para Hg, 0.02 ppb para Se y 0.003 ppb para Cd. Por otra parte, para la determinación del coeficiente de variación, algunas submuestras se corrieron por duplicado.

#### **5.4 Análisis estadístico**

Inicialmente se verificó que los datos obtenidos cumplieran con los requerimientos para realizar pruebas paramétricas (normalidad y homocedasticidad). La normalidad se probó utilizando la prueba de Kolmogorov-Smirnov y la homogeneidad de varianzas con la prueba C de Cochran, los datos que no cumplieron con la normalidad se transformaron aplicando el logaritmo natural. Una vez que se cumplieron los supuestos se prosiguió a realizar pruebas paramétricas.

Para determinar si existían diferencias significativas en las concentraciones de Hg, Se y Cd entre todas las colonias y entre machos y hembras por colonias se realizaron pruebas de ANOVA de una vía y ANOVA de dos vías con una prueba *a posteriori* de Tukey, respectivamente.

Con el propósito de conocer si existía una relación lineal entre Se y Hg en el pelo de las crías se realizaron análisis de correlación entre la concentración de Se y de Hg en cada zona de estudio.

## Capítulo 6. Resultados

Se colectaron un total de 73 muestras de pelo; a continuación se muestra el número total de crías capturadas por cada colonia (Tabla 5).

**Tabla 5. Número total de muestras obtenidas en cada colonia, incluyendo el sexo de las crías y número de muertos**

Colonias	N	Hembras	Machos	Muertos
Coronado	17	11	6	2
San Benito	21	8	13	1
Roca Consag	20	13	7	0
San Esteban	15	8	6	0

Las colonias se clasificaron en cuatro regiones diferentes para tener una mejor ubicación del área de estudio. Las islas Coronado corresponden al Pacífico Norte (PN), Las islas San Benito corresponden al Pacífico Centro (PC), la isla Roca Consag al Golfo Norte (GN) e isla San Esteban al Golfo Centro (GC).

### 6.1 Concentraciones de Hg en pelo de *Z. californianus*

Las concentraciones de Hg en el pelo de crías de *Z. californianus* variaron desde 0.22 a 56.53  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s. Se presentaron diferencias significativas ( $P < 0.05$ ) entre todas las zonas de estudio, excepto entre el PN y GC. La zona con mayor concentración de Hg se observó en el GN con un valor promedio ( $\pm$  DE) de  $20.76 \pm 15.02 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s., mientras que en la zona del PN se presentó un valor promedio de  $5.55 \pm 6.09 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s., el cual no presentó diferencia significativa ( $P > 0.05$ ) con el GC ( $6.46 \pm 6.06 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.). La zona que mostró la menor concentración de Hg fue el PC con un promedio de  $0.96 \pm 0.71 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. (Fig. 6).

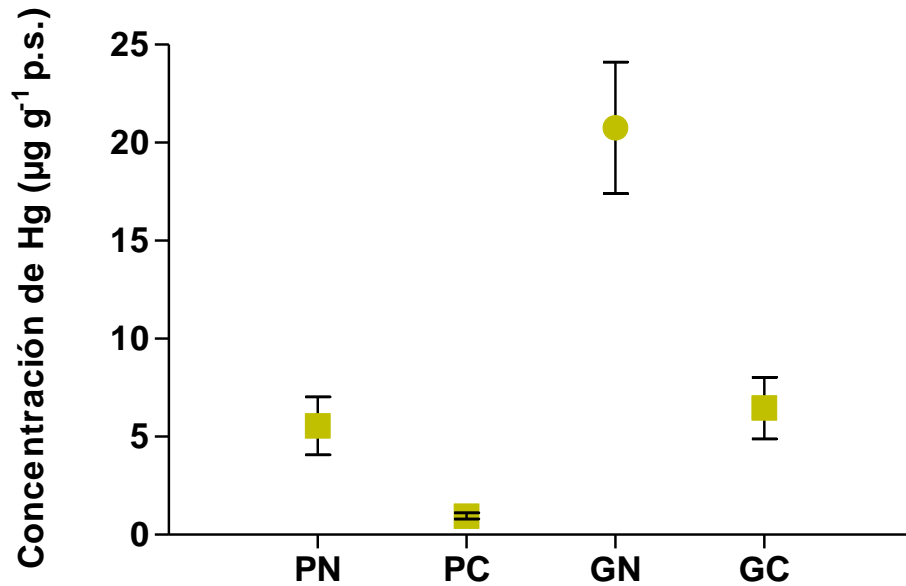


Figura 6. Concentración de Hg (media  $\pm$  error estándar) en pelo de crías de *Z. californianus*, PN corresponde a islas Coronado, PC corresponde a islas San Benito, GN a isla Roca Consag y GC corresponde a isla San Esteban. Símbolos iguales indican que no hay diferencias significativas.

### 6.1.1 Relación entre la concentración de Hg y el sexo de los organismos

La concentración promedio ( $\pm$  DE) de Hg en machos en el PN fue de  $5.82 \pm 8.83 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. y  $5.40 \pm 4.51 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. en hembras. En el PC los machos obtuvieron un valor promedio de  $1.05 \pm 0.80 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. y las hembras de  $0.79 \pm 0.52 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. En el GC los machos mostraron un valor de  $7.09 \pm 8.0 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. mientras que las hembras un valor de  $6.44 \pm 5.06 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. De acuerdo a la prueba ANOVA de dos vías no se encontraron diferencias significativas ( $P > 0.05$ ) entre machos y hembras en las zonas mencionadas, mientras que las crías del GN sí mostraron diferencias significativas ( $P < 0.05$ ), los machos presentaron un valor promedio mayor ( $30.04 \pm 19.37 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.) que las hembras ( $15.76 \pm 9.61 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.). A pesar de que sólo se observaron diferencias significativas en el GN, se puede apreciar una tendencia en el resto de las colonias, en donde los machos muestran una concentración ligeramente mayor que las hembras (Fig. 7).

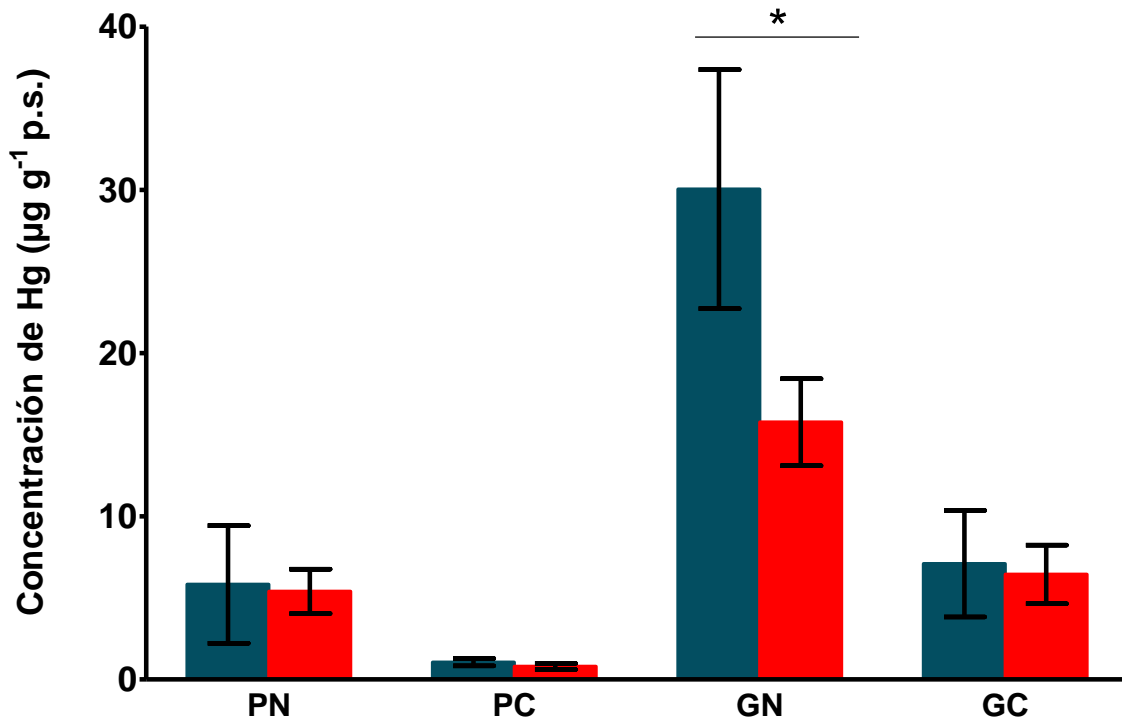


Figura 7. Concentración de Hg (media  $\pm$  error estándar) en machos y hembras de *Z. californianus* en cada zona de estudio. En donde PN corresponde a islas Coronado, PC a islas San Benito, GN a isla Roca Consag y GC a isla San Esteban. Asteriscos (\*) indican que hay diferencias significativas.

## 6.2 Concentraciones de Se en pelo de *Z. californianus*

Las concentraciones de Se en el pelo de crías de *Z. californianus* variaron desde 10.98 a 141.36  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s. La concentración más alta de Se fue en el GC con un valor promedio ( $\pm$  DE) de  $79.26 \pm 35.93 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s., el cual fue significativamente diferente ( $P < 0.05$ ) al resto de las localidades, mientras que el valor más bajo se presentó en el PC con un valor promedio de  $31.86 \pm 18.17 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. y no mostró diferencias significativas ( $P > 0.05$ ) con el PN y GN ( $32.98 \pm 16.63$  y  $35.48 \pm 10.73 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s., respectivamente) (Fig. 8).

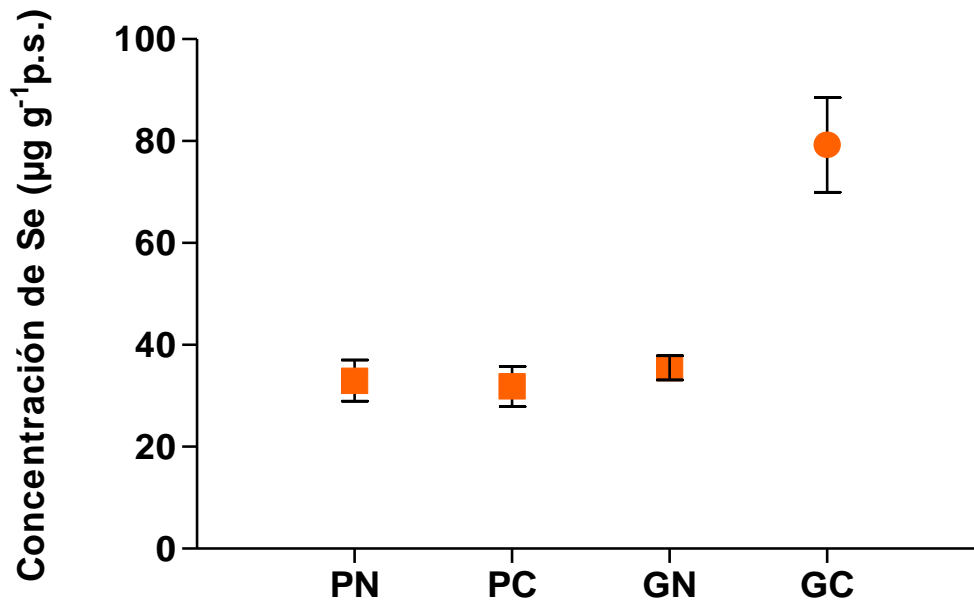


Figura 8. Concentración de Se (media  $\pm$  error estándar) en pelo de crías de *Z. californianus*, PN corresponde a islas Coronado, PC corresponde a islas San Benito, GN a isla Roca Consag y GC corresponde a isla San Esteban. Símbolos iguales indican que no hay diferencias significativas.

### 6.2.1 Relación entre la concentración de Se y el sexo de los organismos

Las crías en el PN presentaron un valor promedio ( $\pm$  DE) de  $31.17 \pm 19.84 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. en machos y  $33.97 \pm 15.58 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. en hembras. En el PC los machos obtuvieron un promedio de  $32.32 \pm 20.30 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. y las hembras un promedio de  $31.13 \pm 15.36 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. En el GN los machos obtuvieron un valor promedio de  $33.62 \pm 10.05 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. mientras que las hembras un valor promedio de  $36.49 \pm 11.35 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. Para las crías en el GC se obtuvo una concentración promedio de  $91.39 \pm 35.52 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. en machos y un promedio de  $71.56 \pm 38.32 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. en hembras. De acuerdo a la prueba ANOVA de dos vías no se encontraron diferencias significativas en la concentración de Se entre machos y hembras ( $P > 0.05$ ) en las localidades muestreadas (Fig. 9).

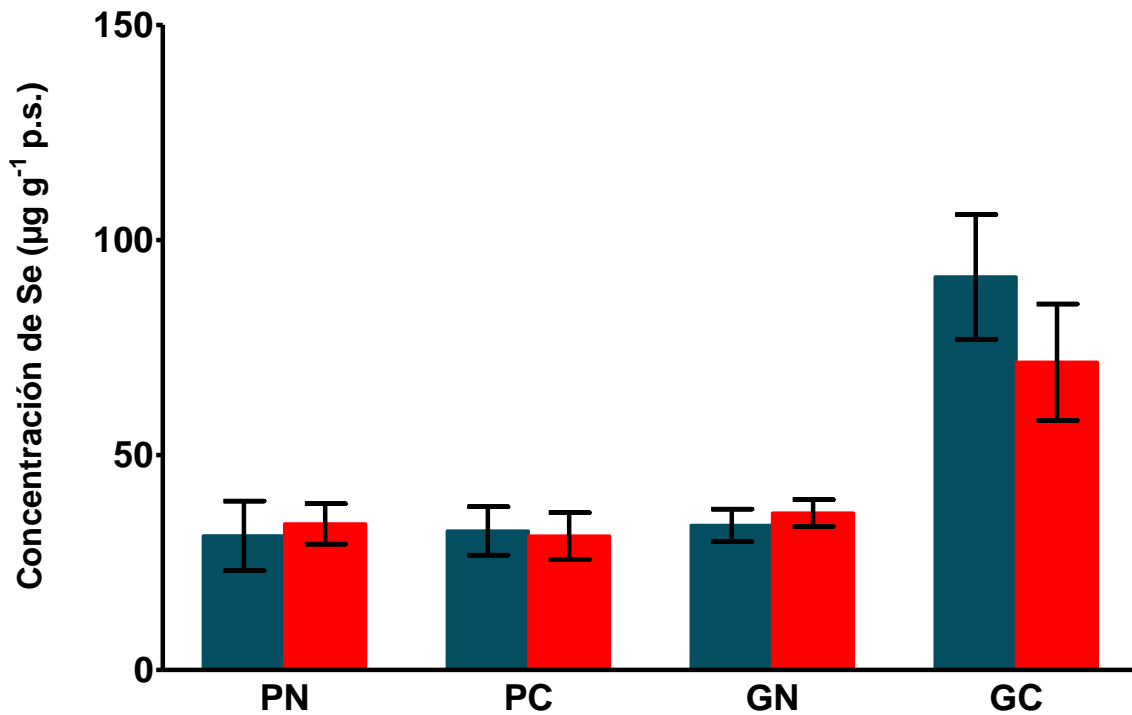


Figura 9. Concentración de Se (media  $\pm$  error estándar) en machos y hembras de *Z. californianus* en cada zona de estudio. En donde PN corresponde a islas Coronado, PC a islas San Benito, GN a isla Roca Consag y GC a isla San Esteban. No se presentaron diferencias significativas ( $P > 0.05$ ).

### 6.3 Correlación y proporción molar entre el Se y Hg

No se presentó una correlación significativa entre la concentración de Se y Hg en el PN ( $r = -0.034$ ,  $P > 0.05$ ), PC ( $r = -0.09$ ,  $P > 0.05$ ), GN ( $r = 0.32$ ,  $P > 0.05$ ), y GC ( $r = -0.15$ ,  $P > 0.05$ ). Lo anterior indica que la concentración de Se no presenta una tendencia a aumentar o disminuir al aumento de Hg en las crías de *Z. californianus* (Fig. 10).

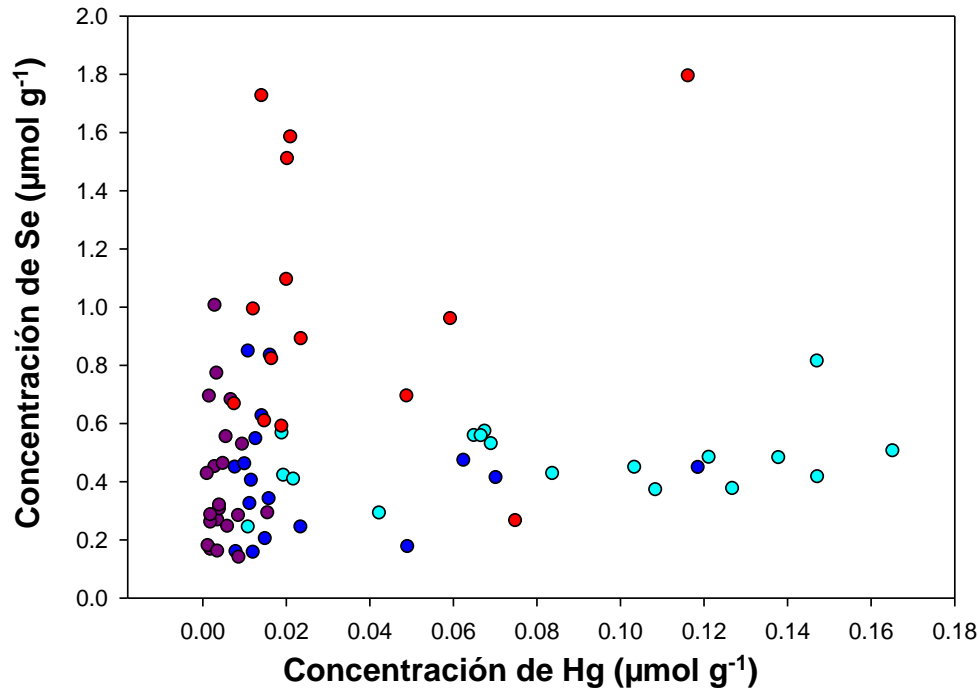


Figura 10. Relación entre las concentración de Se y Hg en el PN (●), PC (●), GN (●), y GC (●).

La relación entre el Se y Hg no fue de 1:1 molar debido a que la concentración de Se en todas las colonias fue considerablemente mayor con respecto a la de Hg. Se encontraron diferencias significativas ( $P < 0.05$ ) en la relación molar Se:Hg entre todas las zonas excepto entre el PN y GC (Fig. 11). Las crías de ambos sexos en el PC presentaron la relación molar más grande, las hembras con un valor promedio ( $\pm$  DE) de  $160.91 \pm 154.67$  y los machos con un valor de  $113.36 \pm 89.63$ , mientras que la relación molar más baja se presentó en el GN, (hembras  $9.20 \pm 10.29$ ; machos  $7.05 \pm 10.30$ ). No se presentaron diferencias significativas ( $P > 0.05$ ) entre machos y hembras. Sin embargo, en la mayoría de las localidades las hembras presentaron valores promedio más altos que los machos.



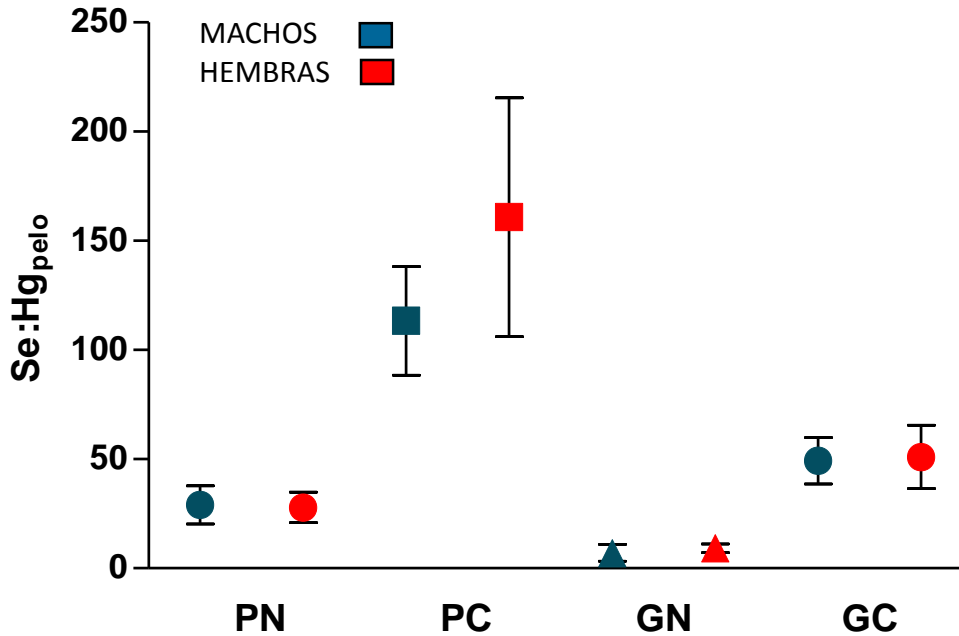


Figura 11. Relación molar Se:Hg en el pelo de crías de *Z. californianus* en las distintas zonas de estudio. Símbolos iguales indican que no hay diferencias significativas. Barras verticales representan el error estándar.

#### 6.4 Concentraciones de Cd en pelo de *Z. californianus*

Las concentraciones de Cd en el pelo de crías de *Z. californianus* variaron desde 0.04 a 1.92  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s. La concentración de Cd fue mayor en el GN con un valor promedio ( $\pm$  DE) de  $1.01 \pm 0.31 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s., y no mostró diferencias significativas ( $P > 0.05$ ) con las zonas del PN y PC ( $0.88 \pm 0.46$  y  $0.89 \pm 0.43 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s., respectivamente), mientras que el GC fue significativamente diferente ( $P < 0.05$ ) al resto de las localidades presentando la concentración promedio más baja de  $0.15 \pm 0.14 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. (Fig. 12).

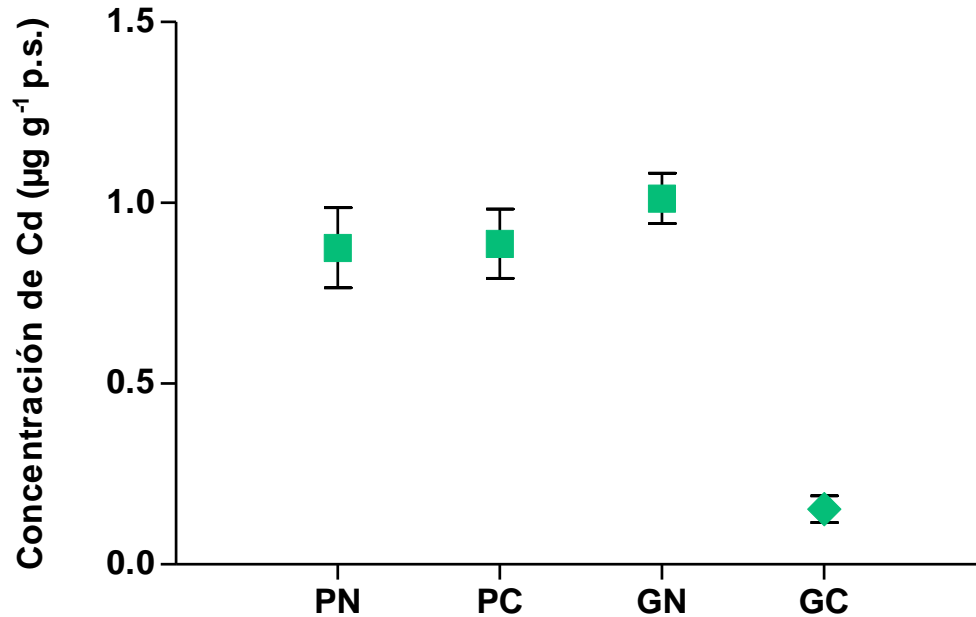


Figura 12. Concentración de Cd (media  $\pm$  error estándar) en pelo de crías de *Z. californianus*, PN corresponde a islas Coronado, PC corresponde a islas San Benito, GN a isla Roca Consag y GC corresponde a isla San Esteban. Símbolos iguales indican que no hay diferencias significativas.

#### 6.4.1 Relación entre la concentración de Cd y el sexo de los organismos

La concentración promedio ( $\pm$  DE) de Cd en el PN fue de  $0.70 \pm 0.63 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. en machos y  $0.97 \pm 0.33 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. en hembras. En el PC los machos obtuvieron un valor promedio de  $1.41 \pm 2.23 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. y las hembras un valor promedio de  $1.0 \pm 0.33 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. En el GN se obtuvo un valor promedio de  $1.2 \pm 0.42 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. en machos y  $0.91 \pm 0.18 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. en hembras. Para las crías del GC se obtuvo una concentración promedio de  $0.10 \pm 0.03 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. en machos mientras que en hembras se obtuvo una concentración promedio de  $0.2 \pm 0.19 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. De acuerdo a la prueba ANOVA de dos vías no se encontraron diferencias significativas en la concentración de Cd entre machos y hembras ( $P > 0.05$ ). A pesar de que no se presentaron diferencias significativas, se puede apreciar que en la mayoría de las colonias, excepto en el GN, las hembras presentaron concentraciones mayores de Cd que los machos (Fig. 13).

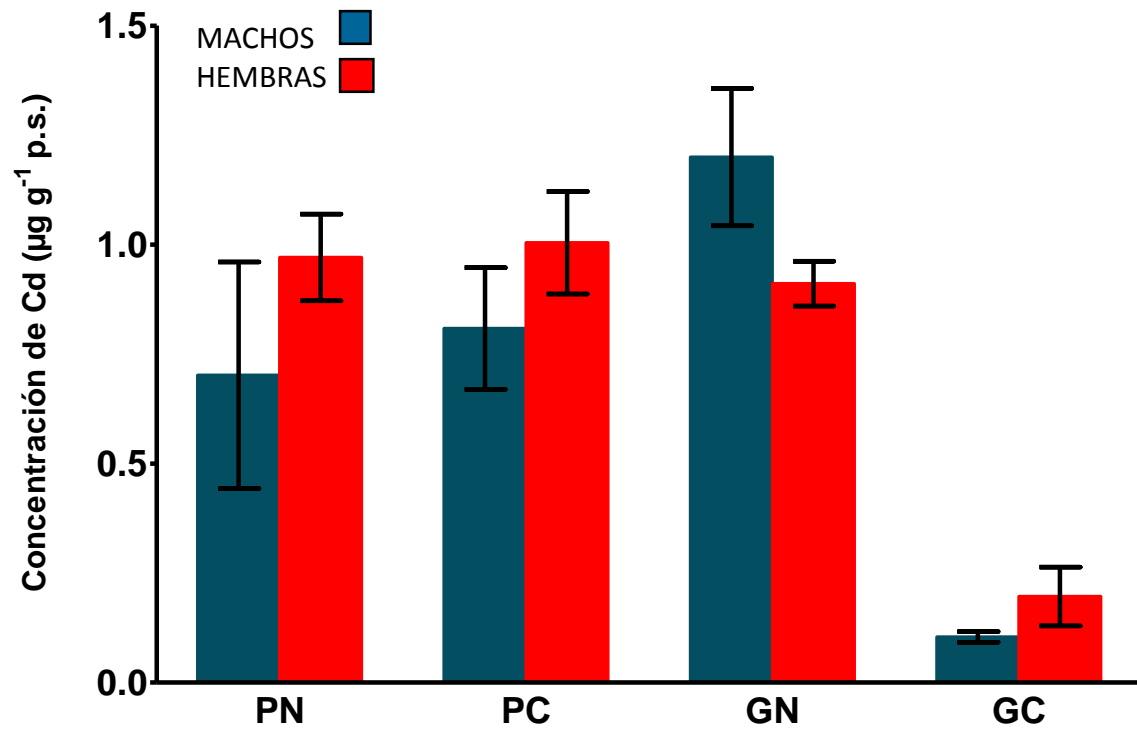


Figura 13. Concentración de Cd (media  $\pm$  error estándar) en machos y hembras de *Z. californianus* en cada zona de estudio. En donde PN corresponde a islas Coronado, PC a islas San Benito, GN a isla Roca Consag y GC a isla San Esteban. No se presentaron diferencias significativas ( $P > 0.05$ ).

## Capítulo 7. Discusión

---

El uso del pelo de mamíferos marinos para determinar sus concentraciones de elementos traza se realiza desde 1980 y ha incrementado en los últimos años (Bacher, 1985; Wenzel *et al.*, 1993; Yediler *et al.*, 1993; Brookens *et al.*, 2007; Elorriaga y Aurióles-Gamboa, 2008; Gray *et al.*, 2008, Aubail *et al.*, 2011) debido a que su colecta es relativamente no invasiva y más fácil en relación con otros tejidos y órganos.

Las concentraciones de Hg en pelo de crías de *Z. californianus* en este estudio se encontraron en el mismo rango que los valores reportados por otros autores que trabajaron con otros mamíferos marinos y en otras localidades. Las concentraciones de Hg obtenidas por Brookens *et al.* (2007) y Hoomissen *et al.* (2015) en pelo de *P. vitulina*, variaron desde 0.40 a 22.30  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s. y de 2.8 a 36.9  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s., respectivamente. Habran *et al.* (2012) trabajaron con pelo de foca gris (*Halichoerus grypus*) y en su estudio reportaron valores de 2.3 a 11.7  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s. Elorriaga y Aurióles-Gamboa (2008), quienes trabajaron también con crías de *Z. californianus* en el Golfo de California, reportaron valores promedio de Hg desde  $6.55 \pm 3.73 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. en isla San Jorge hasta  $14.1 \pm 9.30 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. en isla Roca Consag. Este último, es menor al obtenido en el presente estudio ( $20.76 \pm 15.02 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.). La razón por la que en este estudio se observó un promedio más alto de Hg, puede deberse a que las muestras que analizaron dichos autores, fueron obtenidas en el año de 1997, mientras que las de este estudio son muestras recientes del 2014; lo cual, puede ser indicativo de un posible incremento en los niveles de Hg en la región.

Por otro lado, el GN presentó concentraciones de Hg entre 4 y 20 veces mayores que el resto de las localidades (PN, GC y PS). Lo anterior coincide con lo reportado por Szteren y Aurióles-Gamboa (2013) quienes obtuvieron una concentración promedio de Hg, en cráneo de *Z. californianus*, más alta en el GN ( $0.16 \pm 0.29 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.) con respecto al Golfo Centro (GC) ( $0.02 \pm 0.05 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.) y Golfo Sur (GS) ( $0.04 \pm 0.04 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.). Cabe mencionar, que las muestras analizadas fueron recolectadas entre los años 1978 a 1994 y que las concentraciones de metales traza medidos en hueso suelen ser menores que en pelo (Correa, 2013).

Las concentraciones elevadas de Hg al norte del Golfo de California, pueden estar reflejando la influencia tanto de procesos naturales como antropogénicos. Algunas de las actividades humanas que se realizan cerca de la zona son: agricultura, acuicultura, ganadería, pesca, ecoturismo, recursos de geotermia, entre otros (Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1988; Hink *et al.*, 2007; Gutiérrez-Mejía *et al.*, 2009). Las descargas provenientes de la geotermoeléctrica de Cerro Prieto ubicada en la zona agrícola del valle de Mexicali, más las aguas residuales provenientes de las actividades agrícolas que se vierten directamente al río Hardy, pudieran ser unas de las principales fuentes de Hg en el valle de Mexicali (Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1988). También grandes aportes de Hg podrían estar proviniendo del río Colorado, debido a que el represamiento que se construyó para abastecer la demanda de agua de uso industrial, agrícola, turístico e hidroeléctrico, produjo una reducción en el aporte y calidad de agua dulce en muchos canales y ríos que desembocan en el río Colorado. Los flujos actualmente son enriquecidos con aportes de aguas pluviales, de riego y desechos de aguas residuales, lo cual afecta negativamente al ecosistema marino de la zona (Hink *et al.*, 2007; García-Hernández *et al.*, 2011). En un trabajo realizado por Hink *et al.* (2007), donde midieron concentraciones de Hg en carpa común (*Cyprinus carpio*), lobina negra (*Micropterus spp.*) y en bagre (*Ictalurus punctatus*) en 14 sitios de la cuenca del río Colorado, encontraron que por lo menos en uno o más organismos en cada sitio, los niveles de Hg excedían los límites de tolerancia en peces para consumo humano ( $>1.0 \mu\text{g g}^{-1}$  p.h.) (Secretaría de Salud, 1993). Incluso peces con niveles de  $\text{MeHg}^+$  que exceden de  $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$  p.h. pueden considerarse una amenaza para los mamíferos piscívoros ya que afectan principalmente su sistema nervioso (Yeardley *et al.*, 1998).

Con respecto a las diferencias entre hembras y machos, sólo en la colonia Roca Consag, ubicada en el GN se observaron diferencias significativas en la concentración de Hg. Las diferencias entre sexos suelen observarse en adultos, donde generalmente las hembras tienden a tener concentraciones más bajas que los machos, debido a que éstas transfieren un cierto porcentaje a sus crías durante la gestación y en periodos de lactancia (Reijnders, 1980; Wagemann *et al.*, 1988). En el caso de las crías, no se esperaría que hubiera diferencias entre machos y hembras, pero de ser así, podría deberse a que durante el periodo de lactancia, los machos ingieren diariamente mayor cantidad de leche y energía que las hembras. Esto fue reportado por Oftedal *et al.*

(1987) quienes trabajaron con crías de *Z. californianus*. Sin embargo estos autores no encontraron diferencias significativas en la tasa de crecimiento entre machos y hembras.

Por otro lado, en la colonia de islas Coronado (PN), por estar ubicada en la zona fronteriza de Estados Unidos y México, se esperaba encontrar concentraciones más altas de Hg ( $5.55 \pm 6.09 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.), aun así, las concentraciones fueron mayores a las de islas San Benito (PC) ( $0.96 \pm 0.71 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.) que es una de las zonas con menor impacto antropogénico, formándose un gradiente de norte a sur. Este gradiente ha sido observado previamente por los autores Gutiérrez-Galindo y Muñoz-Barbosa (2003), quienes determinaron la distribución espacial de Hg desde Punta Bandera ( $0.33 \mu\text{g g}^{-1}$ ) hasta San Quintín ( $0.094 \mu\text{g g}^{-1}$ ), utilizando el mejillón *Mytilus californianus* como bioindicador. Ellos señalan que la distribución de Hg en la parte noroccidental de la península de Baja California es afectada por las actividades antropogénicas, debido principalmente a las descargas de aguas residuales de Point Loma en San Diego, California y la de Punta Bandera en Tijuana, Baja California.

A diferencia del Hg, las concentraciones de Se obtenidas en este estudio fueron mayores a las reportadas previamente por otros autores en diferentes pinnípedos y localidades (Wagemann *et al.*, 1988; Brookens *et al.*, 2007; Habran *et al.*, 2012). La concentración de Se más alta en este estudio, se presentó en isla San Esteban (GC) con un valor promedio de  $79.26 \pm 35.93 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s., en donde las crías tenían una edad aproximada entre 5 y 6 meses. Este resultado fue mayor a lo encontrado por Elorriaga y Auriolles-Gamboa (2008), quienes obtuvieron en esta misma colonia una concentración promedio de  $14.5 \pm 12.2 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. Sin embargo, en otras colonias de su estudio como los Islotes (en el GS) e isla Granito (en el GN), encontraron concentraciones ( $> 30 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.) similares a las de este trabajo. Cabe mencionar que estos autores en todas las colonias muestrearon crías entre 2 a 3 meses de edad.

Debido a que se ha observado una baja variabilidad espacial en la distribución de Se a lo largo del Golfo de California (Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1994; Gutiérrez-Galindo *et al.*, 1999), no se puede asegurar que exista un mayor aporte de Se en el GC que en el GN. Por otro lado, si el Se incrementara por aportes antropogénicos, se esperaría tener una mayor concentración en el GN, ya que, varios autores han reportado niveles altos de Se

en biota y sedimento en el río Colorado, ya sea debido a causas naturales o por actividades agrícolas y mineras (García-Hernández *et al.*, 2001; Shumilin *et al.*, 2002; Hink *et al.*, 2007).

Tomando en cuenta que los depredadores tope como los pinnípedos tienden a bioacumular y biomagnificar ciertos metales traza, siendo uno de ellos el Se, se esperaría encontrar concentraciones altas en su organismo. El Se que obtienen las hembras por ingesta de agua o alimento (Pelletier, 1985; Hamilton, 2004) lo transfieren a sus crías principalmente durante el periodo de lactancia (Frank *et al.*, 1992; Habran *et al.*, 2011). Es posible que en esta etapa las crías incrementen los niveles de Se, ya que la leche materna en pinnípedos es muy rica en Se comparada con otros mamíferos (Habran *et al.*, 2012). Además, una vez que paren las hembras, nuevamente comienzan sus viajes de alimentación cerca de la zona de crianza, regresando cada 2 días aproximadamente para amamantar a las crías (García-Aguilar y Auriolos-Gamboa, 2003). Por ello, las crías reflejan los niveles de Se acumulados en la dieta de las hembras antes de parir y después del parto. Por lo anterior, cabe mencionar que las crías de San Esteban (GC) al ser de las más grandes, tanto en tamaño como en edad (5 a 6 meses), tenían más tiempo alimentándose de la leche materna, esto podría estar reflejando los valores altos de Se en esta colonia. Por otro lado, también se debe tomar en cuenta, que es posible que las crías no cuenten con una capacidad de detoxificación tan eficiente como los adultos y pueden estar acumulando concentraciones de metales traza más elevadas (van de Ven and Koeman, 1979; Wagemann *et al.*, 1988).

Las concentraciones de Hg y de Se obtenidas en este estudio, no mostraron una tendencia proporcional entre las diferentes zonas de estudio como se esperaba. En todas las localidades, las crías presentaron concentraciones de Se mayores a las de Hg por lo que no se observó una proporción molar 1:1 como en otros estudios previos (Koeman *et al.*, 1973; Dietz *et al.*, 2000; Ikemoto *et al.*, 2004a). En la literatura se ha hecho énfasis en las propiedades antagónicas que tiene el Se sobre el Hg a través de algunos posibles mecanismos, incluyendo la redistribución de Hg en los tejidos en presencia de Se, competencia por sitios de adhesión y formación de compuestos orgánicos MeHg-Se e inorgánicos HgSe, en donde ambos elementos se encuentran en una relación molar 1:1 (Arai *et al.*, 2004; Cabañero *et al.*, 2006; Khan y Wang, 2009).

En la mayoría de los casos donde se ha observado una proporción molar igual a la unidad, se han utilizado tejidos internos como el hígado y riñón de mamíferos marinos adultos, mientras que tejidos como el pelo no ha sido comúnmente utilizado. La composición elemental del pelo está más relacionada con la de la sangre que con las del hígado o riñón, ya que las concentraciones de metales traza que se reflejan en el pelo provienen de la circulación sanguínea (Yasutake y Hachiya, 2006), lo que probablemente implica que los tejidos como el pelo y la sangre, no son los más indicados para comprobar mecanismos de detoxificación (McHuron *et al.*, 2014). Además, varios autores han propuesto que la relación molar 1:1 podría verse reflejada solamente en adultos que contienen concentraciones muy elevadas de Hg o cuando las concentraciones están cerca de los límites de toxicidad (Wagemann *et al.*, 1988; Frank *et al.*, 1992; Brookens, 2007). En este estudio, la zona con los niveles más altos de Hg (Roca Consag) en donde se obtuvieron valores de hasta  $56.53 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s., presentó la proporción molar más cercana a 1 (hembras  $9.20 \pm 10.29$ ; machos  $7.05 \pm 10.30$ ) en relación con el resto de las zonas.

Las concentraciones de Se y Hg en pelo de crías de *Z. californianus* tampoco presentaron una correlación significativa. Este resultado coincide con lo descrito por McHuron *et al.* (2014), quienes encontraron una correlación muy débil entre estos elementos en pelo de adultos y juveniles de *P. vitulina*. Una correlación baja o nula puede deberse a que el Se podría estarse incorporando en el pelo de forma diferente que el Hg, ya que el Se es un elemento esencial, mientras que el Hg no tiene ninguna función biológica (Pelletier, 1985; Wenzel *et al.*, 1993; McHuron *et al.*, 2014). A pesar de las concentraciones altas de Se que presentaron las crías en este estudio comparadas con las reportadas por otros autores, éstas aparentemente parecían estar en buen estado de salud, sobre todo las crías de la colonia de San Esteban (GC) que presentaron los niveles más altos. Si comparamos el estado corporal de las crías (tamaño o peso) entre las cuatro localidades, las crías del GN quedan en tercer lugar, las de PN en segundo lugar, las del GC en primer lugar y las del PC en cuarto lugar. En esta etapa las crías probablemente requieran altas concentraciones de Se para ciertas funciones biológicas como el crecimiento y desarrollo (Hamilton, 2004) mientras que el Hg, al no ser esencial, no lo requieren para ningún tipo de función, lo cual se ve reflejado en el desbalance de ambos elementos.



En el caso del Cd, algunas de las fuentes antropogénicas son los procesos industriales, minería y desechos agrícolas (Oliver *et al.*, 2002), sin embargo, su principal fuente en el GC está relacionada a procesos físicos como los eventos de surgencias (Sañudo-Wilhelmy y Flegal, 1991, Segovia-Zavala *et al.*, 1998). Delgadillo-Hinojosa *et al.* (2001) registraron la distribución de Cd disuelto, desde la región central hasta la boca del Golfo de California, y encontraron los valores más altos de Cd superficiales (10 m) en la zona de las Grandes Islas y cerca de isla San Esteban (0.21 y 0.35 nmol l<sup>-1</sup>, respectivamente), comparado con el sur (< 0.2 nmol l<sup>-1</sup>). Varios autores han mencionado que el Cd tiene una distribución vertical de tipo nutriente, es decir que en superficie se encuentra en concentraciones bajas y va aumentando con la profundidad, esta tendencia permite que en un evento de surgencia las aguas profundas ricas en Cd lleguen a la superficie (Boyle *et al.*, 1976; Bruland *et al.*, 1978; Delgadillo-Hinojosa *et al.*, 2001) y por tanto, organismos que habiten en aguas superficiales estén enriquecidos de Cd, en especial organismos sésiles. Por lo anterior, en el presente estudio se esperaba encontrar concentraciones altas en la colonia de San Esteban (GC), ya que las hembras adultas se estarían alimentando de organismos ricos en Cd y por ende, estarían transfiriendo concentraciones más elevadas de Cd a sus crías. Sin embargo, en esta región fue donde se presentó el valor promedio más bajo en relación al resto de las localidades de estudio, con un promedio de  $0.15 \pm 0.14 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. Esto puede deberse a la variabilidad de la distribución de las presas en las diferentes colonias. García-Rodríguez y Aurióles-Gamboa (2004) determinaron la variación espacial y temporal de la dieta de *Z. californianus* en 7 colonias del Golfo de California, incluyendo San Esteban. Sus estudios determinaron que la dieta se compone principalmente de peces pelágicos (97.7 %) y en menor proporción de crustáceos (12.7 %) y cefalópodos (11.2 %). Sin embargo, a pesar de que las distancias entre las colonias de su estudio no eran muy grandes, la preferencia de especies varió significativamente, por ejemplo, en la isla San Esteban las presas dominantes fueron los peces linterna (*Myctophidae no.1*) y la sardina del Pacífico (*Sardinops caeruleus*). Debido al movimiento de las presas migratorias como los peces, se podría estar presentando una alta variabilidad en las concentraciones de Cd entre las colonias. En otro trabajo realizado por Porrás-Peters y Aurióles-Gamboa (2008) reportaron diferencias en la proporción de peces y cefalópodos en la dieta de *Z. californianus* entre las diferentes islas del Golfo de California. En isla Roca Consag se encontraron en la dieta peces y cefalópodos,

mientras que en isla San Esteban no había presencia de cefalópodos a pesar de que es una zona donde abundan los cefalópodos como el calamar *Leachia* spp. y *Abraliopsis affinis*. Las especies de mayor importancia en la colonia San Esteban que encontraron en su estudio fueron: la merluza (*Merluccius angustimanus*), boquimorado chato (*Haemulopsis leuciscus*), pez linterna (*Myctophidae no.1*) y el jurel (*Trachurus symmetricus*). En el presente estudio puede que San Esteban haya presentado los niveles más bajos de Cd debido a que las hembras adultas se estén alimentando de peces que estuvieron en zonas más al sur del Golfo de California donde las concentraciones de Cd suelen ser más bajas según el estudio realizado por Delgadillo-Hinojosa *et al.* (2001). Otro aspecto que cabe resaltar es que los depredadores que se alimentan de cefalópodos como el calamar suelen tener concentraciones más elevadas de Cd (Bustamante *et al.*, 1998) el cual no se observó como presa del lobo marino en San Esteban pero sí en Roca Consag (Porrás-Peters y Aurióles-Gamboa, 2008). Los moluscos y los bivalvos también son una fuente importante de Cd para sus depredadores (Bryan, 1984) como los lobos marinos, ya que siendo organismos sésiles reflejan las concentraciones de Cd locales. Sin embargo, no son su principal fuente de alimento y pueden llegar a constituir un 20% de su alimentación (Porrás-Peters y Aurióles-Gamboa, 2008).

Como ya se ha mencionado antes, las madres transfieren a sus crías los metales que obtienen de su alimentación durante el periodo de lactancia y la gestación, sin embargo para el Cd algunos autores indican que su transferencia es poca o nula (Yamamoto *et al.*, 1987; Wagemann *et al.*, 1988 Habran *et al.*, 2012), lo anterior puede deberse a que el Cd tiende a unirse a las metalotioneínas, las cuales son proteínas ricas en cisteína que tienen como función la homeostasis y detoxificación de metales que pueden estar previniendo la transferencia del Cd a través de la placenta (Li, 2013) o a través de la leche materna (Wagemann *et al.*, 1988). Aun así, los niveles de Cd en este estudio comparándolos con los de otros autores fueron mayores; Habran *et al.* (2012) obtuvieron un promedio de  $0.02 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. en pelo de crías de foca gris (*Halichoerus grypus*) en isla de May en Escocia y Yamamoto *et al.* (1987) obtuvieron un promedio de  $0.05 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. en foca de Weddel (*Leptonychotes weddellii*) en la Antártica.

Es difícil determinar con exactitud si los valores encontrados en este trabajo son letales o dañinos para la salud de estos organismos, ya que son pocos los estudios que han asociado la exposición de metales traza con patologías (Dietz *et al.*, 2013), además de que en ellos se han utilizado órganos sensibles como los del hígado, riñón y cerebro. Sin embargo, a pesar de lo anterior, se han realizado estudios como los de Ikemoto *et al.* (2004b), quienes determinaron las concentraciones de 18 metales traza en hígado, riñón, músculo y pelo de la foca del Baikal (*Pusa sibirica*), foca del Caspio (*Pusa caspica*) y lobo fino del norte (*Callorhinus ursinus*). Por su parte, Agusa *et al.* (2011), determinaron 21 metales traza en pelo y en 17 tejidos más, incluyendo el hígado, riñón y cerebro de foca de puerto (*Phoca vitulina*). Estos trabajos nos proporcionan bases sobre la relación que hay entre la concentración de metales en los diferentes tejidos. Tomando en cuenta el trabajo de Agusa *et al.* (2011), la concentración promedio de Hg más alta encontrada en pelo de crías machos ( $30.04 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.) en este estudio, representa un valor aproximado de  $350 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. en hígado,  $47 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. en riñón y  $4.5 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. en tejido cerebral. Esta concentración de Hg calculada para el hígado sobrepasa el límite de tolerancia estimado por Rawson *et al.* en 1993 ( $\sim 244 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s., para hígado y riñón) en el delfín nariz de botella (*Tursiops truncatus*), mientras que la concentración de Hg calculada para el riñón se encuentra por debajo de este límite. Para el tejido cerebral, se han observado daños neurológicos en mamíferos a partir de los  $20 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. (Basu *et al.*, 2007; Scheuhammer *et al.*, 2007), lo cual indica que la concentración de Hg estimada ( $4.5 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s.) está por debajo de este límite.

No se tiene información sobre los límites de tolerancia de metales traza en pelo de mamíferos marinos, pero sí en mamíferos terrestres. Por ejemplo, se han detectado daños en la salud del visón (*Mustela vison*) y de la nutria del río (*Lontra canadensis*) cuando las concentraciones de Hg en pelo exceden los  $30 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. (Basu *et al.*, 2007; Evers *et al.*, 2007). En este estudio la concentración promedio de Hg más alta (Roca Consag) en pelo no sobrepasó los  $30 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s., sin embargo, un 4% de las crías muestreadas sí presentó concentraciones por arriba de este límite.

Por otra parte, el Se es un elemento esencial y poco se sabe sobre sus efectos tóxicos en mamíferos marinos. James *et al.* (1981) mencionaron que las concentraciones menores de  $5 \mu\text{g g}^{-1}$  p.s. en pelo de mamíferos pequeños terrestres y semi-acuáticos no

son consideradas letales, las concentraciones entre 5 y 10  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s. están en el límite de tolerancia y concentraciones mayores a 10  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s. son consideradas tóxicas. En este estudio, las concentraciones promedio de Se en pelo de *Z. californianus* se encontraron por arriba de los 10  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s. (31.86 - 79.26  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s.). Sin embargo, se sabe que los mamíferos marinos, sobre todo los depredadores tope, soportan concentraciones más altas de Se ya que no son considerados organismos sensibles como los peces, aves y mamíferos pequeños (Janz *et al.*, 2010), por lo que se podría considerar que los límites de toxicidad del Se van a depender de las necesidades fisiológicas de cada organismo (Krone *et al.*, 1999; Woshner *et al.*, 2001).

Para Cd, la concentración más alta en este estudio fue de 1.01  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s., lo cual representa un valor aproximado de 8  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s. en hígado y 60  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s. en riñón, tomando en cuenta lo reportado por Agusa *et al.* (2011). Dichas concentraciones están muy por debajo de las concentraciones asociadas a daño renal y hepático en mamíferos marinos (1600 y 800  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s., respectivamente) (Law, 1996). No obstante, algunas especies de pinnípedos en el Ártico han mostrado valores por arriba de los 1600  $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s. sin mostrar ningún efecto patológico, indicando que aparentemente los mamíferos marinos pueden soportar concentraciones altas de Cd sin mostrar efectos nocivos (Dietz *et al.*, 1996).

Las concentraciones que se calcularon en tejidos internos en relación a los niveles de metales obtenidos en pelo del presente estudio, son aproximaciones de lo que posiblemente se hubiera obtenido, sin embargo, no se pueden considerar muy precisas pues existen otros factores que se deben tomar en cuenta como la especie, edad y sexo.

## Capítulo 8. Conclusiones

---

Los resultados de este estudio apoyaron la hipótesis de que las concentraciones de Hg son superiores en las colonias expuestas a mayor impacto antropogénico. Tanto en el Golfo de California como en el Noroeste del Pacífico se presentó un gradiente de norte sur. En el GN fue donde se encontraron las concentraciones más altas de Hg, esto se atribuye a las actividades humanas que se realizan cerca de la zona, las cuales generan desechos y descargas de aguas residuales hacia los ríos que desembocan en el alto Golfo.

El Se no mostró una tendencia similar a la de Hg como se esperaba. Las concentraciones de Se fueron mayores en el GC mientras que en el resto de las colonias no se presentaron diferencias significativas. Debido a la baja variabilidad espacial que ha presentado el Se a lo largo del Golfo de California es difícil determinar si en el GC hay más aporte natural y antrópico de Se que en el GN, en todo caso se hubiera esperado niveles más altos en el GN debido a los aportes del río Colorado. Entonces probablemente se deba a que las crías habían sido amamantadas durante más tiempo que el resto de las colonias, ya que el Se es uno de los elementos que más fácilmente se transfiere a través de la leche materna.

Con respecto al Cd, la concentración promedio más baja fue en el GC, donde se esperaban las concentraciones más altas de Cd por ser una zona productiva donde se presentan eventos de surgencia intensos. Esta aparente contradicción puede explicarse por la variación espacial y temporal de la dieta de *Z. californianus*. Ya que la base de su alimentación es principalmente peces pelágicos, las concentraciones obtenidas no están representando las concentraciones de Cd locales como lo harían los organismos sésiles.

Las crías presentaron concentraciones de Se mayores a las de Hg en todas las colonias de estudio, por lo que la relación molar de ambos elementos fue  $> 1$ . Probablemente el pelo no es el tejido indicado para comprobar un mecanismo de detoxificación como lo sería el hígado y riñón. Además, las concentraciones obtenidas en este estudio probablemente no sean tan elevadas como para reflejar esta relación.

Cabe destacar que la relación molar más cercana a uno fue en el GN donde se presentó el nivel promedio de Hg más alto. Tampoco se encontró una correlación positiva entre Se y Hg, lo que indica que el Se podría estarse incorporando en el pelo de forma diferente que el Hg, ya que el Se es un elemento esencial, mientras que el Hg no.

Las diferencias significativas en las concentraciones de Hg entre crías machos y hembras en el GN y la misma tendencia observada en otras localidades podrían estar reflejando una mayor ingesta diaria de leche por parte de los machos en relación con las hembras. Sin embargo, no queda claro si los machos estén obteniendo una tasa de crecimiento y energía mayor a la de las hembras.

En todas las colonias las concentraciones de Hg y Se fueron mayores a las del Cd, lo cual indica que el Hg y Se se biomagnifican en *Z. californianus*.

Algunas de las concentraciones de Hg en pelo y las estimadas para hígado sobrepasan el límite máximo de tolerancia estimados en pelo de mamíferos terrestres y en hígado de mamíferos marinos, respectivamente. Las concentraciones de Se en pelo sobrepasan los límites de toxicidad establecidos para mamíferos pequeños terrestres y semi-acuáticos. Mientras que las concentraciones de Cd en este estudio están muy por debajo de los niveles asociados a daño renal y hepático en mamíferos marinos.

A pesar de que en este estudio no se puede decir con precisión si los valores encontrados podrían estar dañando la salud de los organismos, debido a que se deben tomar en cuenta ciertas variantes como la especie y edad. Sin embargo, estos elementos, en especial el Hg y el Cd, siguen siendo una amenaza para los organismos de niveles tróficos altos y los que están cerca de zonas urbanizadas, por lo que se sugiere seguir con el monitoreo de metales traza en estas zonas.

## Lista de referencias bibliográficas

---

- Adriano, D. C. (1986). *Trace elements in the terrestrial environment*. New York, Springer-Verlag.
- Agusa, T., Yasugi, S., Lida, A., Ikemoto, T., Anan, Y., Kuiken, T., Osterhaus, A. D. M. E., Tanabe, S. and Iwata, H. (2011). Accumulation features of trace elements in mass-stranded harbor seals (*Phoca vitulina*) in the North Sea coast in 2002: the body distribution and association with growth and nutrition status. *Marine Pollution Bulletin*. 62(5), 963–975.
- Álvarez-Castañeda, S. T. y Patton, J. L. (1999). *Mamíferos del Noroeste de México*. La Paz, Baja California Sur, México, CIBNOR. 237 pp.
- A. M. A. P. (2005). Heavy metals in the Arctic. *Published by Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo*
- AMAP (2002). Assessment 2002: Heavy metals in the Arctic. Oslo, Norway: Arctic Monitoring and Assessment Programme .265 pp. Recuperado en 2015: <file:///C:/Users/Elizabeth/Downloads/aar2002-HeavyMetals.pdf.pdf>
- AMAP (2011). AMAP assessment 2011: mercury in the Arctic.: Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP); Oslo, Norway 193 pp.
- Antonelis, G. A. and Fiscus, H. C. (1980). The pinnipeds of the California Current. *CalCOFI Report*. 21, 68-78.
- Arai, T., Ikemoto, T., Hokura, A., Terada, Y., Kunito, T., Tanabe, S. and Nakai, I. (2004). Chemical forms of mercury and cadmium accumulated in marine mammals and seabirds as determined by XAFS Analysis. *Environmental Science and Technology*. 38(24), 6468-6474.
- Aubail, A., Teilmann, J., Dietz, R., Rigét, F., Harkonen, T., Karlsson, O., Rosing-Asvid, A. and Caurant, A. (2011). Investigation of mercury concentrations in fur of phocid seals using stable isotopes as tracers of trophic levels and geographical regions. *Polar Biology*. 34(9), 1411-1420.
- Aurioles-Gamboa, D. y Zavala-González (1994). Algunos factores ecológicos que determinan la distribución y abundancia del lobo marino *Zalophus californianus*, en el Golfo de California. *Ciencias Marinas*. 20(4), 535-553.
- Bacher, G. J. (1985). Mercury concentrations in the Australian fur seal *Arctocephalus pusillus* from SE Australian waters. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 35(4), 490-495.
- Basu, N., Scheuhammer, A. M., Bursian, S. J., Elliott, J., Rouvinen-Watt, K. and Chan, H. M. (2007). Mink as a sentinel species in environmental health. *Environmental Research*. 103(1), 130–144.

- Benjamin, M. M. and Honeyman, B. D. (1992). Trace metals. In: S.S Butcher, R.J. Charlson, G.H. Orians, G.V. Wolfe (Eds.). *Global Biogeochemical Cycles*. (pp. 317-352) Academic Press, London.
- Berlin, M. (1979). Mercury. In: L. Frigberg, G. Nordberg, V.B. Vouk (Eds.). *Handbook on the toxicology of metals*. (pp. 503-530). Elsevier.
- Berta, A., and Sumich, J. L. (1999). Marine Mammals. In: *Evolutionary Biology*. (pp.111-131). Academic Press, San Diego.
- Birkner, J.H. (1978). Selenium in aquatic organisms from seleniferous habitats: Fort Collins, Colorado. Ph.D. thesis. Colorado State University. 133 p.
- Bloom, N.S. (1992). On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science*. 49(5), 1010–1017.
- Bossart, G. D. (2006). Marine mammals as sentinel species for oceans and human health. *Oceanography*, 19(2), 134-137.
- Bossart, G.D. (1999). The Florida manatee: on the verge of extinction? *Journal of the American Veterinary Medical Association*. 214(8), 10–15.
- Boyle, E. A., Scatler, F. and Edmond, J. M. (1976). On the marine geochemistry of cadmium. *Nature*. 263, 42–44.
- Bryan, G. W. (1984). Pollution due to heavy metals and their compounds. In: O. Kinne, (Ed.), *Marine ecology*. (pp. 1289-1431) London, Wiley Interscience.
- Brookens, T. J., Harvey, J. T. and O'Hara, T. M. (2007). Trace element concentrations in the Pacific harbor seal (*Phoca vitulina*) in central and northern California. *Science of the Total Environment*. 372(2-3), 676-692.
- Bruland, K. W., Knauer, G. A. and Martin, J. H. (1978). Cadmium in Northeast Pacific waters. *Limnology and Oceanography*. 23(4), 618–625.
- Bustamante, P., Caurant, F., Fowler, S. W. and Miramand, P. (1998). Cephalopods as a vector for the transfer of cadmium to top marine predators in the north-east Atlantic Ocean. *Science of the Total Environment*. 220(1), 71-80.
- Cabañero, A. I., Madrid, Y. and Cámara C. (2006). Selenium long-term administration and its effects on mercury toxicity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 54(12), 4461-4468.
- Campbell, L. M., Norstrom, R. J., Hobson, K. A., Muir, D. C. G., Backus, S. and Fisk, A. T. (2005). Mercury and other trace elements in a pelagic Arctic marine food web (Northwater Polynya, Baffin Bay). *Science of the Total Environment*. 351-352, 247-263.
- Carretta, J. V., Forney, K. A., Muto, M. M., Barlow, J., Baker, J., Hanson, B. and Lowry, M. S. (2005). U.S. Pacific Marine Mammal Stock Assessments: 2005. National Oceanic and Atmospheric Administration. Technical Memorandum NMFS.



- Case, T. J., Cody, M. L. and Ezcurra E. (2002). *A new island biogeography of the sea of Cortés*. Oxford University Press. New York. 669 p.
- Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas. (2005). *Estudio Previo Justificativo para el establecimiento de la Reserva de la Biosfera Islas del Pacífico de California*. México, D.F. 169 pp.
- Conservación de Islas A. C. Datos básicos de las islas mexicanas con nombre. Recuperado el 15 de agosto del 2015, de: <http://www.islas.org.mx/>
- Correa, L. B. S. (2013). *Toxico distribution of mercury and selenium in pinnipeds of Alaska*. Master degree. University of Alaska Fairbanks, Fairbanks, Alaska.
- Danis, B., Wantier, P., Flammang, R., Pernet, P., Chambost-Manciet, Y., Coteur, G., Warnau, M. and Dubois, P. (2006). Bioaccumulation and effects of PCBs and heavy metals in sea stars (*Asterias rubens*, L.) from the North Sea: A small scale perspective. *Science of the total environment*, 356(1), 275-289.
- Das, K., Debacker, V., Pillet, S. and Bouquegneau, J. M. (2003). Heavy metals in marine mammals. In: J.V. Vos, G.D. Bossart, M. Fournier and T. O'Shea (Eds.), *Toxicology of marine mammals*. (pp. 135-167). Taylor and Francis Publishers Washington D.C.
- Delgadillo-Hinojosa, F., Macías-Zamora, J. V., Segovia-Zavala, J. A. and Torres-Valdés, S. (2001). Cadmium enrichment in the Gulf of California. *Marine Chemistry*. 75(1-2), 109–122.
- Dietz, R., Riget, F. and Johansen, P. (1996). Lead, cadmium, mercury and selenium in Greenland marine animals. *The Science of the Total Environment*. 186(1-2), 67-93.
- Dietz, R., Pacyna, J., Thomas, D. J., Asmund, G., Gordeev, V., Johansen P., Kimstach, V., Lockhart, L., Pfirman, S. L., Riget, F. F., Shaw, G., Wagemann, R. and W. M. (1998) In: Heavy metals. *AMAP assessment report: Arctic pollution issues*. (pp. 373–524). Oslo, Norway: Arctic Monitoring and Assessment Programme.
- Dietz, R., Riget, F., Cleemann, M., Aarkrog, A., Johansen, P. and Hansen, J. C. (2000). Comparison of contaminants from different trophic levels and ecosystems. *Science of the Total Environment*. 245(1-3), 221-231.
- Dietz, R., Rigét, F. F., Born, E. W., Sonne, C., Grandjean, P., Kirkegaard, M., Olsen, M. T., Asmund, G., Renzoni, A., Baagoe, H. and Andreasen, C. (2006). Trends in Mercury in hair from Greenland Polar Bears (*Ursus maritimus*) during 1892–2001. *Environmental Science and Technology*. 40(4), 1120–5.
- Dietz, R., Sonne, C., Basu, N., Braune, B., O'Hara, T. and Letcher, R. J. (2013). What are the toxicological effects of mercury in Arctic biota? *Science of The Total Environment*. 443, 775–790.
- Dolbec, J., Mergler, D., Larribe, F., Roulet, M., Lebel, J. and Lucotte, M. (2001). Sequential analysis of hair mercury levels in relation to fish diet of an Amazonian population, Brazil. *Science of the Total Environment*. 271(1-3):87-97.

- Elorriaga-Verplancken, F. and Aurióles-Gamboa, D. (2008). Trace metal concentrations in the hair of *Zalophus californianus* pups and their relation to feeding habits. *Biological trace element research*. 126(1), 148-164.
- Erickson, R. A., Hamilton, R. A. and Howell, S. N. G. (2001). New information on migrant birds in northern and central portions of the Baja California Peninsula, including species new to Mexico. In: R. A. Erickson and S. N. G. Howell (Eds.), *Birds of the Baja California Peninsula: status, distribution, and taxonomy*. (pp. 112-170). Monographs in Field Ornithology No. 3.
- Evers, D. C., Han, Y. J., Driscoll, C. T., Kamman, N. C. Goodale, M. W., Lambert, K. F., Holsen, T. M., Chen, C. Y., Clair, T. A. and Butler, T. (2007). Biological mercury hotspots in the northeastern United States and southeastern Canada. *BioScience*. 57(1), 29-43.
- Fiscus, C. H. and Baines, G.A. (1966). Food and feeding behavior of Steller and California sea lions. *Journal of mammalogy*. 47(2), 195-200.
- Förstner, U. (1980). Cadmium. In: O. Hutzinger (Ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry*. (pp. 59-107). Springer-Verlag, Berlín.
- Frank, A., Galgan, V., Roos, A., Olsson, M., Petersson, L. R. and Bignert, A. (1992). Metal concentrations in seals from Swedish waters. *Ambio*. 21(8), 529-38.
- García-Aguilar, M. C. and Aurióles-Gamboa, D. (2003). Breeding season of the California sea lion (*Zalophus californianus*) in the Gulf of California, Mexico. *Aquatic Mammals*. 29(1), 67-76.
- García-Hernández, J. (2001). Selenium, selected inorganic elements, and organochlorine pesticides in bottom material and biota from the Colorado River delta. *Journal of Arid Environments*. 49(1), 65-89.
- García-Hernández, J., Valdés-Casillas, C., Cardena-Cárdenas, L., Romero-Hernández, S., Silva-Mendizábal, S., González-Pérez, G., Leyva-García, G. N. and Aguilera-Márquez, D. (2011). Artificial wetlands as a viable treatment method for agricultural drains. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*. 1, 97-111.
- García-Rodríguez, F. J. y Aurióles-Gamboa, D. (2004). Spatial and temporal variation in the diet of the California sea lion (*Zalophus californianus*) in the Gulf of California, México. *Fishery Bulletin*. 102(1), 47-62.
- Gentry, L. R. and Kooyman, G. L. (1986). *Fur seals: Maternal strategies on land and at sea*. (pp. 309) Princetown University Press. Nueva Jersey, U.S.
- Gobas-Frank, A. P. C. and Morrison-Heather, A. (2000). *Bioconcentration and biomagnification in the aquatic environment*. In: *Handbook of property estimation methods for chemicals*. (pp. 191-227). CRC Press LLC.
- Gray, R., Canfield, P. and Rogers, T. (2008). Trace element analysis in the serum and hair of Antarctic leopard seal, *Hydrurga leptonyx*, and Weddell seal, *Leptonychotes weddellii*. *Science of the Total Environment*. 399(1-3), 202-215.

- Grismer, L. L. (2002). *Amphibians and Reptiles of Baja California including its pacific island and the islands in the Sea of Cortés*. (pp. 413). University of California Press, US.
- Gutiérrez-Galindo, E. A. and Muñoz-Barbosa, A. (2003). Geographic variability of the concentration of Hg, Co, Fe and Ni in mussels *Mytilus californianus* (Conrad, 1837) from the coast of Baja California. *Ciencias Marinas*. 29(1), 21-34.
- Gutiérrez-Galindo, E. A., Flores-Muñoz, G. and Aguilar-Flores, A. (1988). Mercury in freshwater fish and clams from the Cerro Prieto geothermal field of Baja California, México. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 41(2), 201–207.
- Gutiérrez-Galindo, E. A., Flores-Muñoz, G., Villaescusa-Celaya, J. A. and Arreola-Chimal, A. (1994). Spatial and temporal variations of arsenic and selenium in a biomonitor (*Modiolus capax*) from the Gulf of California. *Marine Pollution Bulletin*. 28(5), 330–333.
- Gutiérrez-Mejía, E., Lares, M. L. and Sosa-Nishizaki, O. (2009). Mercury and Arsenic in Muscle and liver of Golden Cownose Ray *Rhinoptera steindachneri*, Evermann and Jenkins, 1891, from the upper Gulf of California, México. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 83(2), 230-234.
- Habran, S., Debier, C., Crocker, D. E., Houser, D. S. and Das, K. (2011). Blood dynamics of mercury and selenium in northern elephant seals during the lactation period. *Environmental Pollution*. 159(10), 2523–2529.
- Habran, S., Pomeroy, P. P., Debier, C. and Das, K. (2012). Changes in trace elements during lactation in a marine top predator, the grey seal. *Aquatic Toxicology*. 126, 455-466.
- Hamilton, S. J. (2004). Review of selenium toxicity in the aquatic food chain. *Science of the Total Environment*. 326(1-3), 1-31.
- Heath, C. B. (1989). The behavioral ecology of the California sea lion, *Zalophus californianus*. PhD. Thesis. University of Santa Cruz, California. 255p.
- Hickey, B. M. (1979). The California Current System- hypotheses and facts. *Progressive Oceanography*. 8(4), 191-284.
- Hink, J. O., Blazer, V. S., Denslow, N. D., Echols, K. R., Gross, T. S., May, T. W., Anderson, P. J., Coyle, J. J. and Tillitt, D. E. (2007). Chemical contaminants, health indicators, and reproductive biomarker responses in fish from the Colorado river and its tributaries. *Science Total Environment*. 378(3), 376-402.
- Hoomissen, S. V., Gulland, F. M. D., Greig, D. J., Castellini, J. M. and O'Hara, T. M., (2015). Blood and Hair Mercury Concentrations in the Pacific Harbor Seal (*Phoca vitulina richardii*) Pup: Associations with Neurodevelopmental Outcomes. *Eco Health*. In print.

- Ikemoto, T., Kunito, T., Tanaka, H., Baba, N., Miyazaki, N. and Tanabe, S. (2004a). Detoxification mechanism of heavy metals in marine mammals and seabirds: interaction of selenium with mercury, silver, copper, zinc, and cadmium in liver. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 47(3), 402-413.
- Ikemoto, T., Kunito, T., Watanabe, I., Yasunaga, G., Baba, N., Miyazaki, N., Petrov, E. A. and Tanabe, S. (2004b). Comparison of trace element accumulation in Baikal seals (*Pusa sibirica*), Caspian seals (*Pusa caspica*) and northern fur seals (*Callorhinus ursinus*). *Environment Pollution*. 127(1), 83–97.
- Iwama, G., Nichol, L. and Ford, J. (1997). Aquatic Mammals and Other Species. Salmon Aquaculture Review, vol. 3. Technical Discussion Papers, part E.
- Jakimska, A., Konieczka, P., Skóra, K. and Namiesnik, J. (2011). Bioaccumulation of metals in tissues of marine animals. Part I: The role and impact of heavy metals on organisms. *Polish Journal of Environmental Studies*, 20(5), 1117-1125.
- James, L. F., Hartley, W. J. and Van Kampen, K. R. (1981). Syndromes of *Astragalus* poisoning in livestock. *Journal of the American Veterinary Medical Association*. 178(2), 146-150.
- Janz, D. M., DeForest, D. K., Brooks, M. L., Chapman, P. M., Gilron, G., Hoff, D., Hopkins, W. A., McIntyre, D. O., Mebane, C. A., Palace, V. P., Skorupa, J. P. and Wayland, M. (2010). Selenium toxicity to aquatic organisms. In: P. M. Chapman, W. J. Adams, M. L. Brooks, C. G. Delos, S. N. Luoma, W. A. Maher, H. Ohlendorf, T. S. Presser, and D. P. Shaw (Eds.), *Ecological Assessment of Selenium in the Aquatic Environment*. (pp. 141–232). SETAC Press, Pensacola, FL.
- Jonnalagadda, S. B. and Prasada, P. V. V. (1993). Toxicity, bioavailability and metal speciation. *Comparative Biochemistry and Physiology*. 106C(3), 585–595.
- Jurkovic, S., Osredkar, J. and Marc, J. (2008). Molecular impact of glutathione peroxidases in antioxidant process. *Biochemia Medica*. 18(2), 162–174.
- Khan, M. A. K. and Wang, F. (2009). Mercury-selenium compounds and their toxicological significance toward a molecular understanding of the mercury-selenium antagonism. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 28 (8), 1567-1577.
- Knott, K. K., Schenk, P., Beyerlein, S., Boyd, D., Ylitalo, G. M. and O'Hara, T. M. (2011). Blood-based biomarkers of selenium and thyroid status indicate possible adverse biological effects of mercury and polychlorinated biphenyls in Southern Beaufort Sea polar bears. *Environmental Research*. 111(8), 1124–1136.
- Koeman, J. H., Peeters, W., Koudstaal-Hol, C., Tjioe, P. and De Goeij, J. (1973). Mercury-selenium correlations in marine mammals. *Nature*. 245, 385–386.
- Krone, C. A., Robisch, P. A., Tilbury, K. L., Stein, J. E., Mackey, E. A. and Becker, P. R. (1999). Elements in liver tissues of bowhead whales (*Balaena mysticetus*). *Marine Mammal Science*. 15(1), 123–42.

- Kuhn, C. E., Aurióles, G. D. y Costa, D. P. (2004). Habitat utilization, diving and foraging behavior of adult female California sea lions (*Zalophus californianus*). XXIX Reunión Internacional para el Estudio de los Mamíferos Marinos. La Paz, México.
- Lamphère, D. N., Dorn, C. R., Reddy, C. S. and Meyer A. W. (1984). Reduced cadmium body burden in cadmium-exposed calves fed supplemental zinc. *Environmental Research*. 33(1), 119–129.
- Law, R. J. (1996). Metals in marine mammals. In: W. N. Beyer, G. H. Heinz and A. W. Redmon-Norwood (Eds.), *Environmental contaminants in wildlife: Interpreting tissue concentrations* (pp. 357-376). CRC Press.
- Le Boeuf, B. J., Aurióles, G. D., Condit, R., Fox, C., Gisiner, R., Romero, R. and Sinsel, F. (1983). Size and distribution of California sea lion population in México. *Proceedings of the California Academy of Sciences*. 43 (77), 77-85.
- Li, J. (2013). Distribution and maternal transfer of arsenic, cadmium, mercury, lead and selenium in Baikal seals *Phoca sibirica*. PhD. Thesis. Norwegian University of Science and Technology. 50 p.
- Lowry, M. S., Stewart, B. S., Heath, C. B., Yochem, P. K. and Francis, J. M. (1991). Seasonal and annual variability in the diet of the California sea lions *Zalophus californianus* at San Nicolas Island, California, 1981-1986. *Fishery Bulletin*. 89(2), 331-336.
- Lowry, M. S., Boveng, P., DeLong, R. J., Oliver, C. W., Stewart, B. S., DeAnda, H. and Barlow, J. (1992). Status of the California sea lion (*Zalophus californianus californianus*) population in 1992. Administrative Report LJ-92-32. Southwest Fisheries Science Center. National Marine Fisheries Service. La Jolla, CA 92038. 34 p.
- Maldonado, E. J., Orta-Davila, F. Stewart, B. S. Greffen, E. and Wayne R. K. (1995). Intraspecific genetic differentiation in California sea lions (*Zalophus californianus*) from Southern California and the Gulf of California. *Marine Mammal Science*. 11 (1), 46-58.
- Maravilla-Chávez, O. y Lowry, M. S. (1996). Censos de pinnípedos en islas de la costa occidental de la península de Baja California, México (julio/agosto, 1992). INP. SEMARNAP. *Ciencia Pesquera No. 13*.
- McHuron, E. A., (2012). *Health implications of mercury, selenium, and a red pelage in harbor seals (Phoca vitulina richardii) off central California*. M.Sc. thesis. San Jose State University, Moss Landing, CA. 122p.
- McHuron, E. A., Harvey, J. T., Castellini, J. M., Stricker, C. A., O'Hara, T. M. (2014). Selenium and mercury concentrations in harbor seals *Phoca vitulina* from central California: health implications in an urbanized estuary. *Marine Pollution Bulletin*. 83, 48–57.
- Measures, C. I. and Burton, J. D. (1978). Behavior and speciation of dissolved selenium in estuarine waters. *Nature*. 273, 293-295.

- Morel, F. M., Kraepiel, A. M. and Amyot, M. (1998). The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Review of Ecology and Systematics*. 29, 543-566.
- Newsome, S. D., Koch, P., Etnier, M. A. and Aurioles, G. D. (2006). Using carbon and nitrogen isotope values to investigate maternal strategies in Northeast Pacific Otariids. *Marine Mammal Science*. 22(2), 1-18.
- O'Toole, D. and Raisbeck, M. F. (1995). Pathology of experimentally induced chronic selenosis (alkali disease) in yearling cattle. *Journal of Veterinary Diagnostic Investigation*. 7(3), 364-373.
- O'Toole, D., and Raisbeck, M. F. (1997). Experimentally induced selenosis of adult mallard ducks: clinical signs, lesions, and toxicology. 34(4), 330-340
- Odell, D. K. (1975). Breeding biology of the California sea lion, *Zalophus californianus*. *Rapports et Procès-verbaux des Réunions Conseil permanent International pour l'Exploration de la Mer*. 169, 374-378.
- Oftedal, O., Iverson, T. S. J. and Boness, D. J. (1987). Milk and energy intakes of suckling California sea lion *Zalophus californianus* pups in relation to sex, growth, and predicted maintenance requirements. *Physiological Zoology*. 60(5), 560-575.
- Ohlendorf, H. M. (1989). Bioaccumulation and effects of selenium in wildlife. In: L.W. Jacobs (Ed.), *Selenium in agriculture and the environment*. Soil Science Society of America. (pp. 133-177). Madison, Wisconsin.
- Oliver, F., Ridd, M. and Klumpp, O. (2002). The use of transplanted cultured tropical oyster (*Saccostrea commercialis*) to monitor Cd levels in North Queensland coastal waters (Australia). *Marine Pollution Bulletin*. 44(10), 1051-1062.
- Parizek, J. and Ostadalova, I. (1967). The protective effect of small amounts of selenite in sublimate intoxication. *Experientia*, 23(2), 142-143.
- Pelletier, E. (1985). Mercury-selenium interactions in aquatic Organisms: a review. *Marine Environmental Research*. 18(2), 111-132.
- Peterson, R. S. and Bartholomew, G. A. (1967). The natural history and behavior of the California sea lion. In: *The American Society of Mammalogy*. (pp. 1-79) Special publication No.1. Lawrence K.S.
- Porras-Peters, H., Aurioles-Gamboa, D., Cruz-Escalona, V. H. and Koch, P. L. (2008). Trophic level and overlap of sea lions (*Zalophus californianus*) in the Gulf of California, México. *Marine Mammals Science*. 24(3), 554-576.
- Raisbeck, M. F., Dahl, E. R., Sanchez, D. A., Belden, E. L. and O'Toole, D. (1993). Naturally occurring selenosis in Wyoming. *Journal of Veterinary Diagnostic Investigation*. 5(1), 84-87.

- Rawson, A. J., Patton, G. W., Hofmann, S., Pietra, G. G. and Johns, L. (1993). Liver abnormalities associated with chronic mercury accumulation in stranded Atlantic bottlenose dolphins. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 25(1), 41–47.
- Reddy, M. L., Dierauf, L. A. and Gulland, F. M. D. (2001). *Marine mammals as sentinels of ocean health*. In: L.A. Dierauf and F.M.D. Gulland (Eds.), *Marine Mammal Medicine*. (pp. 3–13). (2<sup>a</sup> ed.), CRC Press, Boca Raton, FL.
- Reijnders, P. J. H. (1980). Organochlorine and heavy metal residues in harbor seals from the Wadden Sea and their possible effects on reproduction. *Netherlands Journal of Sea Research*. 14(1), 30–65.
- Samaniego, H. A., Peralta G. A. y Aguirre M. A. (Eds.). (2007). Islas del Pacífico de Baja California Vertebrados de las islas del Pacífico de Baja California. *Vertebrados de las islas del Pacífico de Baja California Guía de campo*. (pp. 131-155) Guía de campo. Grupo de Ecología y Conservación de Islas, A. C. Ensenada.
- Sandholm, M., Oksanen, H. E. and Pesonen, L. (1973). Uptake of selenium by aquatic organisms. *Limnology and Oceanography*. 18(3), 496–499.
- Sanudo-Wilhelmy, S. A. and Flegal, A. R. (1991). Trace element distributions in coastal water along the US—Mexican boundary: relative contributions of natural processes vs. anthropogenic inputs. *Marine Chemistry*. 33(4), 371–392.
- Scheuhammer, A. M., Meyer, M. W. Sandheinrich, M. B. and Murray, M. W. (2007). Effects of environmental methylmercury on the health of wild birds, mammals, and fish. *Ambio*. 36(1), 12–18.
- Secretaría de Salud (1993) Norma Oficial Mexicana 1993. Bienes y Servicios. Productos de la pesca. Pescados frescos-refrigerados y congelados. Especificaciones sanitarias. México, DF. 8 pp.
- Segovia-Zavala, J. A., Delgadillo-Hinojosa, F. and Álvarez-Borrego, S. (1998). Cadmium in the coastal upwelling area adjacent to the California México border. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 46(4), 475–481.
- Segovia-Zavala, J. A., Delgadillo-Hinojosa, F., Lares-Reyes, M. L., Huerta-Díaz M. A., Muñoz-Barbosa, A., Santamaría del Ángel, E., Torres-Delgado, E. V., y Sañudo-Wilhelmy, S. A. (2011). Distribuciones verticales de hierro, cobre y cadmio disueltos en el canal de Ballenas, golfo de California. *Ciencias Marinas*. 37(4A), 457-469.
- Shumilin, E. N., Carriquiry, J. D. Camacho-Ibar, V. F. Sapozhnikov, D. S. Kalmykov, A. Sánchez, S. Aguiñiga-García, Y. and Sapozhnikov A. (2002). Spatial and vertical distributions of elements in sediments of the Colorado river delta and upper Gulf of California. *Marine Chemistry*. 79(3-4), 113-131.
- Szteren, D., Aurioles, D. and Gerber, L. R. (2006). Population Status and Trends of the California Sea Lion (*Zalophus californianus californianus*) in the Gulf of California, Mexico. *Sea Lions of the World Alaska Sea Grant College Program*, AK-SG-06-01. 1-17.

- Szteren, D. and Auriolles-Gamboa, D. (2013). Trace elements in bone of *Zalophus californianus* from the Gulf of California: A comparative assessment of potentially polluted areas. *Ciencias Marinas*. 39(3), 303-315.
- van de Ven, W. S. M. and Koeman, J. H. (1979). Mercury and selenium in wild and experimental seals. *Chemosphere*. 8(8), 539–555.
- Wagemann, R., Stewart, R. E. A. Lockhart, W. L. Stewart, B. E. and Povoledo, M. (1988). Trace metals and methyl mercury: associations and transfer in harp seal (*Phoca groenlandica*) mothers and their pups. *Marine Mammal Science*. 4(4), 339–355.
- Wagemann, R., Trebacz, E., Boila, G. and Lockhart, W. L. (2000). Mercury species in the liver of ringed seals. *Science of the Total Environment*. 261(), 21–32.
- Wang, A., Barber, D. and Pfeiffer, C. J. (2001). Protective effects of selenium against mercury toxicity in cultured Atlantic spotted dolphin (*Stenella plagiodon*) renal cells. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 41(4), 403–9.
- Wells, R. S., Rhinehart, H. L., Hansen, L. J., Sweeney, J. C., Townsend, F. I., Stone, R., Casper, D., Scott, M. D., Hohn, A. A. and Rowles, T. K. (2004). Bottlenose dolphins as marine ecosystem sentinels: Developing a health monitoring system. *Ecohealth* 1(3), 246–254.
- Wenzel, C., Adelung, D. H., Kruse. and Wassermann, O. 1993. Trace metal accumulation in hair and skin of the harbour seal, *Phoca vitulina*. *Marine Pollution Bulletin*. 26(3), 152–155 p.
- World Health Organization. (1993). Environmental health criteria 101: methylmercury. Geneva, Switzerland. 144 pp.
- Woshner, V. M., O'Hara, T. M. Bratton, G. R. Suydam, R. S. and Beasley, V. R. (2001). Concentrations and interactions of selected essential and nonessential elements in bowhead and beluga whales of Arctic Alaska. *Journal Wildlife Diseases*. 37(4): 693–710.
- Yamamoto, Y., Honda, K. Hidaka, H. and R. Tatsukawa. (1987). Tissue Distribution of heavy metals in weddell seals (*Leptonychotes weddellii*). *Marine Pollution Bulletin*. 18(4), 164-169.
- Yang, G., Wang, S., Zhou, R. and Sun, S. (1983). Endemic selenium intoxication of humans in China. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 37(5), 872–881.
- Yasutake, A. and Hachiya N. (2006). Accumulation of inorganic mercury in hair of rats exposed to methylmercury or mercuric chloride. *The Tohoku Journal of experimental Medicine*. 210(4), 301-306.
- Yeardley, Jr. R. B., Lazorchak, J. M. and Paulsen, S. G. (1998). Elemental fish tissue contamination in northeastern U.S. lakes: evaluation of an approach to regional assessment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17(9), 1875–1884.



- Yediler, A., Panou, A. and Schramel, P. (1993). Heavy metals in hair samples of the Mediterranean monk seal (*Monachus monachus*). *Marine Pollution Bulletin* 26(3), 156-159.
- Yoneda, S. and Suzuki, K. T. (1997). Detoxification of mercury by selenium by binding of equimolar Hg–Se complex to a specific plasma protein. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 143(2), 274–280.
- Zahir, F., Rizwi, S. J., Haq, S. K. and Khan, R. H.(2005). Low dose mercury toxicity and human health. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 20(2), 351-360.
- Zeitzschel, B. (1969). Primary productivity in the Gulf of California. *Marine Biology*. 3(3): 201-207.

## ANEXO

<b>ESPECIE</b>	<b>COLONIA</b>	<b>SEXO</b>	<b>Hg</b>	<b>Cd</b>	<b>Se</b>	
<i>Z. californianus</i>	Islas Coronado (PN)	M	3.25	0.23	65.80	
		M	23.80	0.46	35.36	
		M	2.43	0.11	12.35	
		M	2.27	0.7	25.56	
		M	1.61	0.84	12.52	
		M	1.56	1.86	35.44	
		n=7				
		H	4.72	1.06	19.20	
		H	2.02	1.03	36.34	
		H	2.19	0.91	66.94	
		H	2.34	0.86	31.89	
		H	3.19	1.23	26.87	
		H	2.85	1.15	49.41	
		H	9.85	1.16	13.88	
		H	2.55	0.92	43.16	
		H	12.54	0.13	37.29	
		H	3.01	0.82	16.04	
		H	14.09	1.40	32.60	
		n=11				
	Media ± DE	5.55 ± 6.09	0.88 ± 0.46	32.98 ± 16.63		
		Islas San Benito (PC)	M	0.39	0.15	13.16
			M	0.72	0.04	21.11
			M	1.74	0.99	10.98
			M	0.26	0.75	14.17
			M	1.20	0.59	19.40
			M	0.68	1.15	60.94
			M	0.59	1.22	79.37
			M	3.13	1.13	23.04
			M	0.59	1.70	35.59
			M	0.98	0.55	36.45
			M	1.13	1.00	43.71
			M	0.39	0.43	20.57
	M		1.91	8.66	41.66	
	n=13					
	H		0.72	0.92	12.67	
	H		0.81	0.49	24.07	
	H		0.39	0.86	22.55	
	H	0.33	1.29	54.70		
	H	0.81	1.52	25.18		
	H	1.72	0.85	22.34		
	H	1.37	1.27	53.77		

		H n=8	0.22	0.82	33.75
		Media ± DE	0.96 ± 0.71	0.89 ± 0.43	31.86 ± 18.17
	Isla Roca Consag (GN)	M	33.15	1.11	39.85
		M	13.86	1.21	41.83
		M	25.45	0.83	29.65
		M	24.32	1.92	38.13
		M	3.81	0.89	44.70
		M	53.19	0.85	19.52
		M n=7	56.53	1.59	21.69
		H	3.89	0.89	33.23
		H	13.04	0.49	44.03
		H	29.52	0.85	64.24
		H	20.75	1.06	35.42
		H	16.81	0.97	33.74
		H	4.37	0.80	32.19
		H	8.49	0.90	23.00
		H	21.76	0.88	29.29
		H	13.56	0.80	45.19
		H	29.53	0.95	32.82
		H	13.38	0.94	43.99
		H n=13	2.19	1.33	19.20
		H	27.66	1.00	38.01
		Media ± DE	20.76 ± 15.02	1.01 ± 0.31	35.48 ± 10.73
	Isla San Esteban (GC)	M	2.43	0.09	78.36
		M	3.80	0.08	46.54
		M	4.03	0.11	86.41
		M	4.73	0.16	70.34
		M	4.22	0.12	125.07
		M n=6	23.32	0.07	141.63
		H	3.32	0.11	64.88
		H	15.03	0.16	20.92
		H	1.53	0.65	52.63
		H	2.84	0.11	136.27
		H	4.07	0.10	119.21
		H	11.90	0.08	75.75
		H	9.81	0.12	54.77
	H n=8	2.98	0.23	48.02	
		Media ± DE	6.46 ± 6.06	0.15 ± 0.14	79.26 ± 35.93