



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA

Evaluación de mercurio y selenio en la raya látigo (*Hypanus dipterurus*, Jordan & Gilbert, 1880) y la raya gavilán negro (*Rhinoptera steindachneri*, Everman & Jenkins, 1891)

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS
(QUÍMICA ACUÁTICA)

PRESENTA:
KAREN APODACA NORIEGA

TUTORA PRINCIPAL:
DRA. MAGDALENA ELIZABETH BERGÉS TIZNADO
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM

COMITÉ TUTOR:
DR. FEDERICO PÁEZ OSUNA
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM
DR. MARTÍN FEDERICO SOTO JIMENEZ
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM
DRA. OFELIA ESCOBAR SÁNCHEZ
Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología
DRA. SILVIA ELENA CASTILLO BLUM
Facultad de Química, UNAM

Mazatlán Sinaloa, abril 2022.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIAS DEL MAR Y LIMNOLOGÍA

Evaluación de mercurio y selenio en la raya látigo (*Hypanus dipterurus*, Jordan & Gilbert, 1880) y la raya gavilán negro (*Rhinoptera steindachneri*, Everman & Jenkins, 1891)

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS
(QUÍMICA ACUÁTICA)

PRESENTA:
KAREN APODACA NORIEGA

TUTORA PRINCIPAL:
DRA. MAGDALENA ELIZABETH BERGÉS TIZNADO
Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología

COMITÉ TUTOR:
DR. FEDERICO PÁEZ OSUNA
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM
DR. MARTÍN FEDERICO SOTO JIMENEZ
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM
DRA. OFELIA ESCOBAR SÁNCHEZ
Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología
DRA. SILVIA ELENA CASTILLO BLUM
Facultad de Química, UNAM

Mazatlán Sinaloa, abril 2022.

AGRADECIMIENTOS

Al posgrado en Ciencias de Mar y Limnología de la Universidad Nacional Autónoma de México; al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero brindando durante mis estudios de posgrado; con número de registro CVU 1035378.

Este proyecto se llevó a cabo gracias a gracias al financiamiento del programa de Ciencia Básica CONACYT 2016, en su modalidad “Apoyo a Iniciativas de Investigador Joven”, con el proyecto “Investigación integral en peces condricios de profundidad del alto Golfo de California: interrelación entre biología, metales, metaloides y lípidos” con número de registro 288665.

A mi directora de tesis, la Dra. Magdalena E. Bergés Tiznado, al Dr. Federico Páez Osuna, al Dr. Martín Federico Soto Jiménez, a la Dra. Ofelia Escobar Sánchez y a la Dra. Silvia Elena Castillo Blum, por aceptar formar parte del Jurado de Examen de Grado y del Comité Tutorial, por sus aportaciones, comentarios, correcciones y sugerencias para enriquecer mi trabajo y por su paciencia y conocimiento que me ayudó en este proceso.

A la Unidad Académica Mazatlán de Ciencias del Mar y Limnología de la Universidad Nacional Autónoma de México, al Dr. Federico Páez Osuna por permitirme trabajar en el laboratorio de Geoquímica y Contaminación Costera y por brindarme un espacio y herramientas para realizar la cuantificación de los elementos.

Al químico Humberto Bojórquez Leyva por brindarme un espacio y apoyarme para realizar el análisis de las muestras, así como brindarme de su tiempo, su conocimiento y su paciencia para enseñarme siempre con una sonrisa en la cara.

A mis profesores, el Dr. Federico Páez Osuna, el Dr. Carlos René, el Dr. José Luis Carballo, el Dr. Martín Federico Soto Jiménez, Dr. Javier Alcocer Durand, la Dra.

Gloria Villaclara Fatjo, la Dra. Ofelia Escobar Sánchez, el Dr. José Antonio Cruz, el Dr. Felipe Amezcua Martínez, el Dr. Alberto Abreu, la Dra. Ana Carolina Ruiz Fernández, por brindarme su conocimiento y trasmitirme esa pasión por la ciencia y por el trabajo que llevan a cabo.

A la Unidad Académica de Ingeniería en Tecnología Ambiental de la Universidad Politécnica de Sinaloa y a su directora, la Dra. Carolina Bojórquez Sánchez y la Dra. Magdalena Bergés Tiznado por brindarme un espacio para trabajar durante mi maestría, así como las herramientas necesarias, su apoyo incondicional, su conocimiento, su paciencia y su motivación todos los días.

A Margarita Cordero, a la M. en C. Diana Juárez Bustos, a Belem Martínez Fernández, a Gabriela Almaraz Mejía, a la Biol. Yazmín Valenzuela Velázquez, a Guadalupe Godoy Medina y a todo el equipo de logístico de Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología por guiarme en los procesos administrativos y apoyarme en resolver cualquier inconveniente que haya surgido. A la Lic. Herlinda Rojas, por su apoyo en encontrar las bibliografías. Al Mat. Germán Ramírez Reséndiz y al Lic. Carlos Suárez Gutiérrez y a la Lic. Herlinda Rojas, por su soporte técnico brindado.

DEDICATORIA

A mis papás, que fueron las personas que me han inspirado desde el principio y han creído en mí. A mi mamá, que ha estado conmigo en este proceso y me ha ayudado muchísimo con todo, gracias por inspirarme a querer salir adelante, por inculcarme la fortaleza y entereza que tienes, por hacerme creer en mi misma, por impulsarme todos los días y también por siempre tener preparado ese abrazo para cuando sentía que no podía.

A mi papá, que desde pequeña sembró en mi la curiosidad por el mundo y la naturaleza y me inspiró a elegir este camino. Gracias porque siempre eras el más emocionado de leer mis trabajos y ensayos por el simple gusto de estar aprendiendo, verdaderamente sembraste en mí esas ganas de mejorar. Me hubiera gustado que me acompañaras durante toda la maestría y que me hubieras ayudado a corregir en mi tesis todas las comas que ponía donde no iban. Esto y todo lo que haga siempre será por ti, sé el orgullo que te daría leer este trabajo. Te extraño todos los días.

A mi hermana por las pláticas que me regala todos los días y la confianza que me tiene, porque siempre me haces sentir que puedo con lo que sea. Gracias por los paseos cuando estaba estresada, la comida cuando sentía que no tenía tiempo para cocinar algo y el ánimo y la confianza que me has dado siempre. A mi hermano que estuvo en mis momentos de crisis, gracias por los abrazos, el amor a tu manera y las veces que llegaste solo a ver si estaba bien. Los dos son parte importante de mi persona, gracias por quererme tanto como los quiero yo.

A la doctora Magda, que sin usted nada de lo que he logrado en este tiempo hubiera sido posible. Gracias por brindarme su infinita confianza, su amistad, por permitirme ser parte de su equipo de trabajo y adoptarme en el con tanta paciencia y cariño. Siempre estaré agradecida por ir a pedirle esa carta de recomendación porque no hubiera podido tener una mejor directora de tesis. Le agradezco infinitamente el apoyo que me dio, la comprensión y empatía que me mostró en momentos difíciles,

los días de pasteles y comidas, las pláticas donde me ha enseñado a ver la vida de manera más relajada, pero sobre todo gracias por transmitirme ese amor al mundo de la investigación y darme esa confianza de que puedo ser parte de él.

A Iris, por ser mi compañera, amiga, hermana, confidente y por haberme dado siempre de tu tiempo y cariño. Porque todos los trabajos, días de laboratorio, de estrés, desesperación y drama han sido más sencillos contigo. No hubiera sido posible sin tu apoyo, tus consejos, las veces que estuviste para mí para escucharme. Agradecida de que hayamos hecho esto juntas y que hayas sido parte de este camino para hacerlo uno más sencillo de transitar y llenarlo de alegría y esperanza para el camino que viene.

A mi novio, Jared, por siempre alentarme a seguir y ser mi fan número uno de cualquier cosa que me proponga. Gracias por ser siempre tan comprensivo conmigo y por las veces que sentía que no iba poder y me motivabas a seguir y a creer en mí. Te agradezco acompañarme en este tiempo y también la infinidad de veces que me escuchaste exponerte lo mismo, pero sobre todo gracias por siempre hacerme sentir importante y valiosa.

A los amigos que hice durante la maestría que me apoyaron y fueron mi equipo de trabajo. Gracias a Víctor y Luis por la ayuda durante los días largos de laboratorio, las pláticas en la oficina, la comida que compartimos (mucha), las discusiones para entender cosas, el apoyo que me dieron y por siempre escucharme y hacerme reír. Gracias a Gilary, a Bere y a la doctora Carolina por regalarme de su tiempo y haber hecho posible los análisis de laboratorio, por la enseñanza, por su disponibilidad y por su paciencia.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	Mercurio	3
1.2.	Selenio	5
1.3.	Interacción entre Se y Hg.....	6
1.4.	<i>Hypanus dipterurus</i>	7
1.5.	<i>Rhinoptera steindachneri</i>	8
2.	ANTECEDENTES	10
3.	JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA	14
4.	HIPÓTESIS	15
5.	OBJETIVOS	16
5.1.	Objetivo general	16
5.2.	Objetivos específicos	16
6.	METODOLOGÍA.....	17
6.1.	Área de estudio y muestreos	17
6.2.	Preparación de las muestras	18
6.3.	Determinación de Hg y Se	19
6.4.	Evaluación del riesgo para la salud	19
6.4.1	Coeficiente de peligrosidad (HQ, Hazard Quotient)	19
6.4.2	Índice de Riesgo.....	20
6.4.3	Raciones de consumo seguro	21
6.4.4	Estimación del efecto protector Se:Hg	21
6.4.5	Valor Benéfico para la salud del Se	21
6.5.	Análisis estadísticos.....	22
7.	RESULTADOS	23
7.1	Mediciones morfométricas y porcentaje de humedad	23
7.2	Concentración de mercurio total.....	27
7.3	Concentración de selenio	32
7.4	Diferencias entre especies	37
7.5	Relación molar	38
7.6	Evaluación de riesgo a la salud.....	40
8.	DISCUSIÓN GENERAL	45
9.	CONCLUSIONES.....	62

10. RECOMENDACIONES	65
11. REFERENCIAS.....	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Raya látigo (<i>Hypanus dipterurus</i>) y su distribución.....	8
Figura 2. Raya gavilán negro (<i>Rhinoptera steindachneri</i>) y su distribución.....	9
Figura 3. Área de estudio, playa de Novillero y Teacapán..	17
Figura 4. Medidas morfométricas de las rayas	18
Figura 5. Histograma de frecuencias de <i>R. steindachneri</i> para ancho de disco y peso.....	24
Figura 6. Histograma de frecuencias de <i>Hypanus dipterurus</i> para ancho de disco y peso.....	24
Figura 7. Modelo potencial entre peso y ancho de disco para <i>R. steindachneri</i> e <i>H. dipterurus</i>	25
Figura 8. Histograma de frecuencias de concentraciones de Hg en tejidos de <i>R. steindachneri</i>	27
Figura 9. Histograma de frecuencias de concentraciones de Hg en tejidos de <i>H. dipterurus</i>	28
Figura 10. Correlaciones de ancho de disco de <i>R. steindachneri</i> y los niveles de Hg en músculo y Hg en hígado.....	28
Figura 11. Correlaciones de ancho de disco y Hg en músculo e hígado de <i>H. dipterurus</i>	29
Figura 12. Correlación entre Hg en músculo e hígado en <i>R. steindachneri</i> e <i>H. dipterurus</i>	29
Figura 13. Comparación de promedios de concentración de Hg entre tejidos músculo e hígado de <i>R. steindachneri</i> e <i>H. dipterurus</i>	30
Figura 14. Comparación de promedios de concentración entre juveniles y adultos de Hg en músculo e hígado en <i>R. steindachneri</i> y de Se en el músculo de <i>H. dipterurus</i>	31
Figura 15. Comparación de promedios de concentración de Hg entre sexos de <i>H. dipterurus</i> en músculo e hígado.	31
Figura 16. Histograma de frecuencias de concentraciones de Se en músculo e hígado de <i>R. steindachneri</i>	32

Figura 17. Histograma de frecuencias de concentraciones de Se en músculo e hígado de <i>H. dipterurus</i>	33
Figura 18. Correlación de Se en hígado en <i>R. steindachneri</i> con ancho de disco y peso.....	33
Figura 19. Correlaciones Se en músculo con peso y ancho de disco de <i>H. dipterurus</i>	34
Figura 20. Comparación de Se en músculo e hígado de <i>R. steindachneri</i> e <i>H. dipterurus</i>	35
Figura 21. Comparación de Se en adultos y juveniles en músculo e hígado de <i>R. steindachneri</i> y en músculo de <i>H. dipterurus</i>	36
Figura 22. Comparación de promedios de concentración de Se entre sexos de <i>H. dipterurus</i> en músculo.	36
Figura 23. Comparación de promedios de concentración de Hg y Se entre <i>R. steindachneri</i> e <i>H. dipterurus</i> en músculo e hígado	37
Figura 24. Correlaciones de la relación molar Se:Hg en músculo de <i>R. steindachneri</i> con peso y ancho de disco y de relacion molar Se:Hg en hígado de <i>H. dipterurus</i> con peso y ancho de disco.....	39
Figura 25. Distribución de frecuencias de HBV_{Se} en músculo en las rayas <i>R. steindachneri</i> e <i>H. dipterurus</i>	40

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Mediciones morfométricas de <i>Rhinoptera steindachneri</i> e <i>Hypanus dipterurus</i>	23
Tabla 2. Datos morfométricos de acuerdo con el estado de madurez.	26
Tabla 3. Porcentaje de humedad en tejidos de <i>R. steindachneri</i> y <i>H. dipterurus</i> ..	26
Tabla 4. Concentraciones y relaciones molares promedio en músculo e hígado de <i>R. steindachneri</i> y <i>H. dipterurus</i>	38
Tabla 5. Factores de riesgo para Hg y Se por consumo de la raya gabilán para distintos pesos de población expuesta.	42
Tabla 6. Factores de riesgo para Hg y Se por consumo de la raya látigo para distintos pesos de población expuesta.	43
Tabla 7. Consumo semanal recomendado (g) de músculo de rayas de acuerdo con el peso de la población, considerando un HQ= 1.	44
Tabla 8. Concentraciones de Hg en rayas de la familia Dasyatidae en el mundo.	52
Tabla 9. Concentraciones de Hg en rayas de la familia Rhinopteridae en el mundo.	53

RESUMEN

En este estudio se analizaron los niveles de mercurio (Hg) y selenio (Se) en músculo e hígado en dos especies de rayas, *Rhinoptera steindachneri* y *Hypanus dipterus*, así como la relación de estos con parámetros biológicos. Se calculó la relación molar, el valor benéfico del Se para la salud y los índices de riesgo para la salud humana. Se obtuvieron 30 organismos de *R. steindachneri* en Teacapán, Sinaloa y 30 organismos de *H. dipterus* en Novillero, Nayarit, durante agosto y diciembre de 2020. El ancho de disco (AD) promedio fue 56.1 ± 10.8 y 44.2 ± 6.6 cm y el peso promedio fue 3.2 ± 1.8 y 3.8 ± 2.1 kg respectivamente. Las concentraciones de los elementos fueron determinadas por espectrofotometría de absorción atómica, Hg por generador de vapor frío y Se por horno de grafito. Las concentraciones de Hg fueron mayores ($p < 0.05$) en *H. dipterus* en músculo e hígado (0.22 ± 0.15 mg kg⁻¹ y 0.37 ± 0.31 mg kg⁻¹) sobre *R. steindachneri* (0.13 ± 0.11 y 0.28 ± 0.13 mg kg⁻¹ músculo e hígado, respectivamente). Ambas especies presentaron una mayor acumulación en hígado, además se presentó una correlación positiva significativa ($p < 0.05$) entre el peso y el AD respecto a las concentraciones de Hg en ambos tejidos. El Se en hígado de *R. steindachneri* y en músculo de *H. dipterus* presentaron correlaciones positivas con el peso y AD. *H. dipterus* presentó una mayor acumulación de Se en hígado y músculo (2.83 ± 1.09 y 0.40 ± 0.14 mg kg⁻¹) que *R. steindachneri* (0.22 ± 0.04 y 1.48 ± 0.63). El sexo no fue determinante para explicar las variaciones de las concentraciones en *R. steindachneri*, pero sí para *H. dipterus*, con mayores concentraciones de Hg en músculo e hígado y de Se en hígado en machos. Las relaciones molares Se:Hg fueron >1 en ambas especies con un valor benéfico positivo del Se. Basado en Hg, las tasas de ingesta para adultos deben ser menores a 500 y 300 g de músculo de *R. steindachneri* y *H. dipterus* respectivamente. Son necesarias más investigaciones sobre estos y otros potenciales contaminantes, debido a la importancia comercial de ambas especies en México.

Palabras clave: Metal, metaloide, elasmobranquios, Dasyatidae, Rhinopteridae, relación molar.

ABSTRACT

The levels of Hg and Se in muscle and liver of two ray species, *Rhinoptera steindachneri* and *Hypanus dipterurus* and the relation with biological parameters were determined in this study. The Se:Hg molar ratio, selenium health benefit values and risk assessment indexes were also evaluated. A total of 30 organisms of *R. steindachneri* from Teacapan, Sinaloa and 30 organisms of *H. dipterurus* from Novillero, Nayarit were collected on August and December 2020. The average disc width was 56.1 ± 10.8 and 44.2 ± 6.6 cm, and the average weight was 3.2 ± 1.8 and 3.8 ± 2.1 kg, respectively. Element concentrations were determined by atomic absorption spectrophotometry, coupled to cold vapor for Hg and graphite furnace atomization with Zeeman background correction effect for Se. Higher levels of Hg in muscle (0.22 ± 0.15 mg kg⁻¹) and liver (0.37 ± 0.31 mg kg⁻¹) were found in *H. dipterurus* compared to *R. steindachneri* (0.13 ± 0.11 and 0.28 ± 0.13 mg kg⁻¹, respectively). Both species had a higher accumulation of Hg on hepatic tissue; beside, weight and disc width were positively correlated ($p < 0.05$) with Hg concentrations on both tissues in both ray species. Regarding Se, *H. dipterurus* had higher concentrations on muscle (0.40 ± 0.14) and liver (2.83 ± 1.09) than *R. steindachneri* (0.22 ± 0.04 and 1.48 ± 0.63) with the highest accumulation on liver, there were also positive correlations among weight and disc width with Se in liver of *R. steindachneri* and with Se in muscle of *H. dipterurus*. On the other hand, sex was not an influence factor regarding to variations of Hg and Se concentrations on *R. steindachneri*, but it was for *H. dipterurus*, where males showed higher levels of Hg in muscle, and higher Hg and Se levels in liver. The molar Se:Hg ratios were >1 in both tissues for both ray species, and high positives selenium health benefit values were found for both ray species. It was recommended a consumption lower than 500 and 300 g of muscle of *R. steindachneri* and *H. dipterurus*, respectively, in adults regarding to Hg health risks. Further research is needed, on these and other potential contaminants due to the commercial importance of both rays in Mexico.

Key words; Metal, metalloid, elasmobranch, Dasyatidae, Rhinopteridae, molar ratios.

1. INTRODUCCIÓN

Mundialmente, uno de los mayores problemas asociados a las actividades antropogénicas es la contaminación por metales pesados, ya que estos presentan una alta toxicidad, son persistentes en el ambiente y se bioacumulan en los organismos (Ansari *et al.*, 2004), constituyendo una de las formas más serias de afectación marina a nivel mundial. Los metales pesados representan un grupo de metales y metaloides que se clasifican de acuerdo a sus funciones biológicas en los organismos en dos grupos: esenciales y no esenciales, siendo los esenciales aquellos que participan en funciones bioquímicas como la función y biosíntesis de diferentes biomoléculas como los carbohidratos, la clorofila, ácidos nucleicos y metabolitos secundarios; y fisiológicas como el crecimiento, la resistencia al estrés y la absorción de nutrientes; mientras que los no esenciales, son los que no tienen una función biológica conocida en los organismos (Sharma y Agrawal, 2005; Ali *et al.*, 2019).

Un metal que ha sido de interés por su alta toxicidad y sus efectos adversos a la biota es el mercurio (Hg), el cual es un elemento no esencial para la vida y se encuentra de manera natural en el medio debido a algunos fenómenos geológicos como el vulcanismo, la desgasificación de la corteza terrestre y la erosión del suelo. Sin embargo, existen numerosas fuentes antropogénicas que contribuyen a alterar las concentraciones ambientales de Hg, como la minería, los procesos industriales, la quema de combustibles fósiles, la producción de cemento y la incineración de residuos sanitarios, químicos y municipales (ATSDR, 2015).

Por otro lado, el selenio (Se) es un elemento esencial en muchos procesos fisiológicos en animales (Rayman, 2000). Es conocido principalmente por su actividad antioxidante (Papp *et al.*, 2007) y gran parte de sus efectos benéficos en los organismos se atribuyen a que se encuentra presente en al menos 25 proteínas, denominadas selenoproteínas (Rayman, 2012). Las actividades industriales y agrícolas han acelerado la liberación de Se, poniéndolo a disposición de los peces y la vida silvestre en los ecosistemas acuáticos y terrestres de todo el mundo

(Hamilton, 2004). Además, se ha reconocido que la presencia de Se tiene la capacidad de neutralizar las propiedades tóxicas del Hg (Plessi *et al.*, 2001).

En el medio marino, el grupo de los elasmobranquios, que incluye a los tiburones y rayas, son particularmente susceptibles a acumular altos niveles de contaminantes en sus tejidos (Branco *et al.*, 2004) debido a su estrategia de vida tipo k, que significa que tienen un alto nivel en la red trófica, son muy longevos, tienen crecimiento lento, cuerpo grande, pocas camadas al año, maduración tardía, así como cuidado parental (Parry, 1981; Badii *et al.*, 2013). Estos representan parte un grupo de peces cartilaginosos de la clase Chondrichthyes, que cuenta con alrededor de 1200 especies reconocidas y que se encuentra constituida por las subclases Elasmobranchii (tiburones, rayas y similares) y Holocephali (quimeras) (Nelson, 2006; Heinicke *et al.*, 2009).

Debido a la diversidad y la distribución de los elasmobranquios alrededor del mundo, éstos son aprovechados por pesquerías industriales, artesanales, tradicionales y deportivas. La popularización de la captura de rayas (batoideos) en específico es relativamente nueva; surge por su disponibilidad y ante la escasez o vedas de otros grupos de mayor valor comercial como los tiburones (Márquez-Farías, 2002; Saldaña-Ruiz *et al.*, 2016). La pesca de los batoideos ocurre en el país de manera artesanal por pescadores locales, sin embargo, las dimensiones de este tipo de captura son aún menores que aquella que se produce de manera incidental en algunas especies como la del camarón en Baja California (Márquez-Farías y Blanco-Parra, 2006; Godínez y Castillo, 2016; Lara-Mendoza *et al.*, 2016).

En este estudio se analizaron las concentraciones de Hg y Se y sus relaciones molares Se:Hg en músculo e hígado en la raya látigo (*Hypanus dipterus*, Jordan y Gilbert, 1880) y raya gavián negro (*Rhinoptera steindachneri*, Everman y Jenkins 1891). Estos organismos son de suma importancia ecológica y comercial, por lo que este trabajo pretende contribuir a la comprensión de la biodisponibilidad de estos

elementos en el área, así como las relaciones de Se y Hg en los organismos y sus posibles implicaciones en la salud humana.

1.1. Mercurio

El Hg es un metal que se puede encontrar en forma líquida a temperatura ambiente, forma sales en sus dos estados de oxidación Hg(I) y Hg(II), aunque también forma compuestos organometálicos muy estables que tienen usos industriales y en la agricultura (WHO, 2003; 2020a). Las fuentes naturales del Hg provienen de la desgasificación de la corteza terrestre, a través de erupciones volcánicas y probablemente de la evaporación de los océanos, mientras que los aportes antropogénicos provienen de actividades como la quema de combustibles fósiles, la industria química como la cloro-álcali y fabricación de fungicidas (WHO, 2020a).

El Hg se encuentra presente de forma natural en los ecosistemas como Hg metálico, cinabrio, cloruro de Hg y metilmercurio (MeHg), además mediante procesos naturales algunos microorganismos pueden cambiar la especie química del Hg (ATSDR, 2015), de la cual depende en gran medida la toxicidad que presente. Una de las formas de mayor preocupación es el MeHg que ocurre tras la metilación del Hg elemental por la actividad de las bacterias sulfato reductoras *Desulfovibrio desulfuricans* (Cabañero, 2006); debido a que este puede atravesar las membranas biológicas, logrando su incorporación en la red trófica acuática (Svobodová *et al.*, 1993; Poulin *et al.*, 2013; ATSDR, 2015). Esta forma orgánica del Hg es dañina para los organismos acuáticos presentando en peces y otros organismos marinos una amplia variedad de anomalías fisiológicas, bioquímicas y de reproducción tales como daños en tejidos, desórdenes vasculares y respiratorios, así como problemas en fetos (WHO, 2003; 2020a).

Por lo general en la interfase aire-agua se encuentra en mayor proporción el Hg⁰, mientras que el Hg(II) y el MeHg suelen incrementar su concentración en los sedimentos, esto debido principalmente a que el MeHg se presenta mayormente cuando se incrementan los valores de temperatura, salinidad, acidez y en

condiciones hipóxicas, y en menor medida al aumentar la dureza del agua (Mansouri y Baramaki 2011; WHO, 2020a).

El MeHg también afecta a los seres humanos, siendo la ingesta de pescados y mariscos la mayor fuente de exposición a este, resultando principalmente en afectaciones al sistema nervioso debido a su transferencia hacia el cerebro, así como afectaciones cardiovasculares, a la función cognitiva y de reproducción, además de problemas asociados con alimentación, reproducción y escape de depredadores (Kidd y Batchelar, 2011; González-Estecha *et al.*, 2014; ATSDR, 2015).

Por esta razón existen valores establecidos por organizaciones para evitar estos efectos adversos a la salud humana. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés), establece que los valores de mercurio en los cuerpos de agua no sean mayores a 144 partes por millón en ríos, arroyos y lagos, mientras que la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR, por sus siglas en inglés) establece un valor de niveles de riesgo mínimo (MRL) de $0.003 \text{ mg kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$ de ingesta oral crónica (365 días) para el MeHg. Este valor es una estimación de la exposición humana diaria a una sustancia peligrosa que probablemente no presente un riesgo apreciable de efectos adversos para la salud.

Sin embargo, debido a que la mayor fuente de exposición es la ingesta de pescados existen normas con especificaciones para el consumo de organismos acuáticos en donde se considera este elemento. La normativa internacional establece valores de 1 mg kg^{-1} de MeHg de acuerdo a la Administración de Drogas y Alimentación (FDA) y la Comisión Europea, mientras que en México la NOM-242-SSA-2009 establece un límite máximo permisible de 0.5 mg kg^{-1} de MeHg en productos frescos provenientes del mar que no sean peces como el atún, mero, marlín y bonito.

1.2 Selenio

El Se existe de forma natural en varios estados de oxidación (-2, 0, +4 y +6) y algunas de sus formas químicas son volátiles y análogas a los compuestos orgánicos de azufre (WHO, 2020b). El Se en su estado de oxidación 6+ (seleniato) es la forma del elemento más común en los ambientes marinos profundos y debido a su estabilidad y solubilidad es tomado por plantas y puede convertirse en compuestos orgánicos como las selenometioninas. En su estado de oxidación +4 (selenito) tiende a unirse a óxidos de hierro y aluminio, es insoluble en suelos y generalmente se encuentra en bajas cantidades en agua. Por otro lado, el selenio elemental (Se 0) es muy estable e insoluble y suele encontrarse en bajas cantidades en agua por su capacidad de coprecipitar con los sedimentos. La especie mayormente encontrada en la superficie son los organoseleniuros disueltos, que existen principalmente como seleno-aminoácidos (*e.g.*, selenometioninas) (Janz, 2011; ATSDR, 2014; WHO, 2020b).

Este elemento se encuentra comúnmente en rocas y suelo, en su forma pura o metálica forma cristales de grises a negros y es comercializado como subproducto de la refinación del cobre. El Se no se encuentra comúnmente en su estado elemental sino combinado con otras sustancias y este metaloide y sus compuestos son utilizados en aparatos fotográficos, líquidos para limpiar armas, plásticos, pinturas, champú, como suplemento alimenticio, fungicida y algunos tipos de cristales (ATSDR, 2014).

El Se es un micronutriente esencial ya que es parte biológicamente activa de un gran número de proteínas importantes, particularmente de las enzimas que participan en procesos de defensa antioxidantes (glutación-peroxidasas), en el mecanismo de las hormonas tiroideas (deiodinasas), las reacciones intracelulares de control redox (tioredoxin reductasa) y dependiendo del nivel de ingesta de Se puede tener efectos nutricionales o tóxicos (ATSDR, 2014). Posee tres niveles de actividad biológica: 1) concentraciones bajas o muy bajas, las cuales son requeridas para el desarrollo y crecimiento normal; 2) concentraciones moderadas las cuales

son almacenadas y mantiene las funciones homeostáticas; y 3) concentraciones elevadas que pueden resultar en efectos tóxicos (Hamilton, 2004). Entre estos efectos tóxicos, un exceso de Se puede resultar en el aumento de riesgo de algunos tipos de cáncer, diabetes tipo II y esclerosis lateral amiotrófica (Nogueira y Rocha, 2011).

No obstante, debido a que el Se es un elemento esencial, actualmente existen valores recomendados para mantener los requerimientos del cuerpo humano y estos indican un consumo diario de $15 \mu\text{g día}^{-1}$ para niños, $70 \mu\text{g día}^{-1}$ para adolescentes y adultos y $85 \mu\text{g día}^{-1}$ para mujeres lactantes, con un consumo máximo tolerable de hasta $400 \mu\text{g}$ al día (EFSA, 2014; NIH, 2019).

1.3 Interacción entre Se y Hg

Durante las últimas décadas y a partir del primer estudio donde se reportó el antagonismo de estos dos elementos en ratas (Pařízek y Ostadolava, 1967), se han realizado numerosos estudios donde se reconoce la protección del Se ante los efectos tóxicos del Hg (Plessi *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 2001; Yang *et al.*, 2008). Este antagonismo depende en gran medida de las formas químicas en que se presenten los elementos, así como de la relación molar de éstos (Wang *et al.*, 2001) y se propone que esta relación debe ser 1:1 o mayor para que el Se pueda proteger al cerebro del Hg (Peterson *et al.*, 2009).

Existen diferentes vías en las que se cree que el Se puede proteger de los efectos del Hg, entre las cuales destacan: la redistribución del Hg, la competencia por los mismos puntos de unión, la conversión de las formas tóxicas de Hg en otras formas menos tóxicas, la prevención del daño oxidativo y la formación de complejos Hg-Se (Cabañero, 2005; Khan y Wang, 2009); siendo este último uno de los mecanismos mayormente aceptados actualmente (Yang *et al.*, 2008). El proceso sugiere que, se da principalmente una eliminación del MeHg o una biotransformación a productos no tóxicos mediante un proceso en que se forma también un complejo inestable de Hg-Se, o la formación de un compuesto denominado seleniuro bis-metilmercurio

[[CH₃Hg]₂], esto podría estar ocurriendo a través de la unión del MeHg a la selenocisteína que se encuentra como residuo en diferentes proteínas pero en mayor número en la selenoproteína P, que se sintetiza principalmente en el hígado para dirigirse hacia el plasma y que puede funcionar como una trampa de metales como el Hg a través de la formación de complejos, participando así en la prevención de la toxicidad aguda ocasionada por el Hg previniendo que alcance ciertos tejidos importantes (Cabañero, 2006; Papp *et al.*, 2007; Ralston y Raymond, 2010; Branco *et al.*, 2012).

1.4 *Hypanus dipterurus*

Esta especie también conocida como raya látigo diamante o raya diamante, pertenece a la familia Dasyatidae y habita en el Pacífico Este, desde el sur de California en Estados Unidos hasta Perú, incluyendo la isla Galápagos en profundidades de entre 10 y 355 metros. Puede alcanzar un ancho de disco de hasta 100 cm y es un organismo bentónico que habita principalmente en aguas costeras poco profundas, sobre fondos de arena y lodo, o cerca de arrecifes rocosos y lechos de algas marinas. Es un organismo vivíparo aplacentario por trofonemata (vellosidades de la parte interna del útero que secretan los lípidos y proteínas que nutren a los embriones) (Fischer *et al.*, 1995; Hamlett, 1999; Last *et al.*, 2016).

Su alimentación se basa principalmente en bivalvos, poliquetos y estomatópodos, pero también se han reconocido la presencia de otras presas como peces pequeños y decápodos, mostrando principalmente predación en las zonas bénticas (Silva-Garay *et al.*, 2018; Restrepo-Gómez *et al.*, 2020). Se reconoce a esta especie como un organismo que se encuentra depredando en un rango medio en la cadena trófica (mesopredador) con cambios en la dieta a lo largo del desarrollo de su vida (ontogénicos).

Es uno de los elasmobranquios de mayor captura en la pesquería artesanal debido a su gran tamaño y facilidad de captura al estar presente en aguas poco profundas (Márquez-Farías, 2002; Saldaña-Ruiz *et al.*, 2016), además la carne de esta especie

es considerada de alta calidad frente a otras especies de rayas, por lo que es altamente consumida. Esto aunado a su lento crecimiento y su lenta reproducción ha contribuido a que la especie se considere poco resistente a la presión ocasionada por la pesca no regulada e incluso a que pudiera existir un colapso en la población (Smith *et al.*, 2008). Es por esto que recientemente se actualizó su estado en la lista roja de Especies Amenazadas de la Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza de datos deficientes a vulnerable (Pollom *et al.*, 2020).

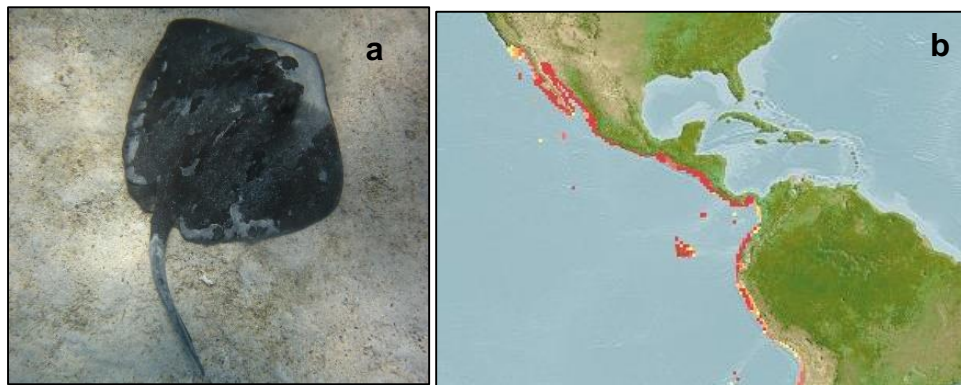


Figura 1. a) Raya látigo (*Hypanus dipterus*) y b) su distribución de la especie (Froese y Pauly, 2021a)

1.5 *Rhinoptera steindachneri*

Esta especie también conocida como gavilán negro y como tecolote, pertenece a la familia Rhinopteridae y habita desde el Golfo de California en México hasta Costa Rica, abarcando también la Isla Galápagos. Es un organismo que se encuentra en profundidades de hasta 65 metros y es vivípara aplacentaria por trofonemata (Hamlett, 1999; Bizzarro *et al.*, 2007). Tiene espinas largas y aserradas por la parte posterior de la aleta dorsal (McEachran *et al.*, 1995) y se caracteriza como una especie de talla mediana que puede alcanzar hasta los 90 centímetros de longitud total. Su morfología les permite el acceso a presas presentes en la columna de agua como los peces teleósteos y también a algunas encontradas en el sustrato como los ofiuros y moluscos, por lo que se reconocen como organismos bento-pelágicos. Se ha registrado que la alimentación consiste principalmente de moluscos y bivalvos, siendo sus principales presas: *Mysidium* sp. (Ehemann *et al.*, 2019) en las costas

del Golfo de Baja California y *Ophionereis annulata*, seguida por algunos moluscos y teleósteos en las costas de Nayarit y Sinaloa (Navarro-González *et al.*, 2012).

Es una especie capturada en la pesca incidental de especies como camarones (Márquez-Farías, 2002), merluza y algunos peces demersales y también se encuentra reconocida como una de las cinco especies de mayor importancia en la pesquería artesanal en el Golfo de California (Saldaña-Ruiz *et al.*, 2016). Debido a su comercialización, así como su lento crecimiento y su baja fecundidad (una sola cría por parto), se sospecha que la población de esta ha disminuido un 20 y 29% en los últimos 21 años (Pollom *et al.*, 2020), por lo que se encuentra en el estatus de casi amenazada en la lista roja de Especies Amenazadas de la Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza.

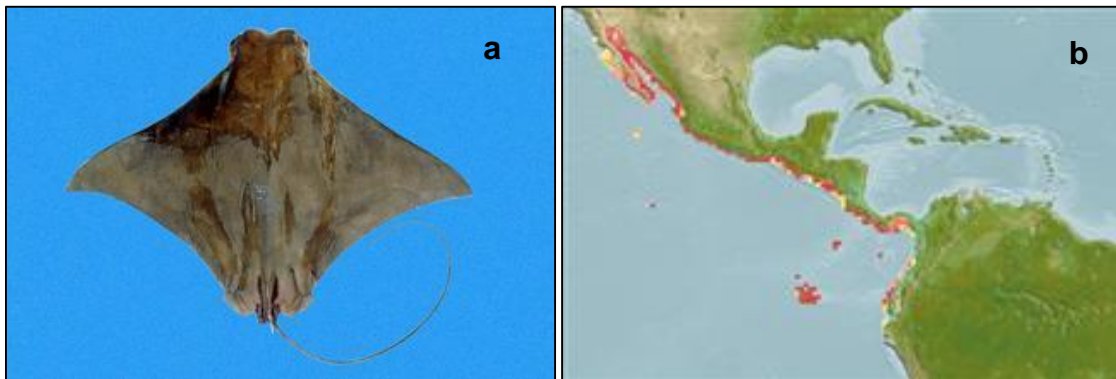


Figura 2. a) Raya gavilán negro (*Rhinoptera steindachneri*) y b) su distribución de la especie (Froese y Pauly, 2021b)

2. ANTECEDENTES

La presencia de Hg y Se en los ecosistemas de manera natural y por aportes antropogénicos, ha desencadenado la realización de diversos estudios alrededor del mundo sobre todo en organismos acuáticos, especialmente en aquellos que son de importancia comercial, incluidas las especies *Hypanus dipterurus* y *Rhinoptera steindachneri*.

En el año 2007, García-Hernández y colaboradores, registraron el contenido de Hg en tejido comestible de especies tópe en el golfo de California, donde se estudiaron especies de tiburones, rayas y peces pelágicos, incluida la *R. steindachneri* y la *H. dipterurus*. Las rayas *Dasyatis longus* (actualmente *Hypanus longus*), *D. brevis*, (sinónimo de *Hypanus dipterurus*) *R. productus*, *Gymnura marmorata*, *R. glaucostigma*, *Narcine entemedor*, *Zapteryx exasperata* y *Myliobatis californica*, presentaron niveles de Hg que estuvieron entre 0.05 ± 0.06 a 0.71 ± 0.26 mg kg⁻¹. La especie *R. steindachneri* presentó valores de 0.43 ± 0.28 mg kg⁻¹ promedio en músculo en peso húmedo mientras que la especie *H. dipterurus* presentó un valor promedio de 0.43 ± 0.98 mg kg⁻¹ en músculo.

En la parte alta del golfo de California, Gutiérrez-Mejía *et al.*, (2009) reportaron los niveles de Hg y As en la especie *R. steindachneri*. Los resultados mostraron que las concentraciones promedio en juveniles y adultos fueron menores para hígado (0.13 y 0.30 mg kg⁻¹ respectivamente) que para músculo (0.20 y 0.41 mg kg⁻¹) y no se encontraron valores que sobrepasaran la norma. Se encontraron diferencias significativas entre tejidos y entre juveniles y adultos.

Ruelas-Inzunza *et al.* (2013), registraron el contenido de Hg en hígado y músculo en 10 especies de rayas del noroeste de México: *Dasyatis dipterura*, *Dasyatis longa*, *Urolophus halleri*, *Urolophus sp.*, *Urotrygon chilensis*, *Rhinobatos productus*, *Zapteryx exasperata*, *Narcine entemedor*, *Raja velezi* y *Gymnura marmorata* entre las cuales se incluye la especie *Hypanus dipterurus* (sinónimo *Dasyatis dipterura*). La bioacumulación de Hg en músculo fue significativamente mayor que en el

hígado para todas las rayas y no se encontraron niveles que sobrepasaran los límites mexicanos. Respecto a la raya *H. dipterus* se encontraron niveles de 0.036 ± 0.03 mg kg⁻¹ en hígado y de 0.946 ± 0.63 mg kg⁻¹ en músculo en peso seco.

En 2014, Escobar-Sánchez y colaboradores reportaron los niveles de mercurio en cuatro especies de rayas del orden Myliobatiforme: *R. steindachneri*, *Mobula japonica* (actualmente denominada *Mobula mobular*), *Mobula thurstoni*, y *Mobula munkiana*, capturados Sinaloa y Sonora en 2012. Las concentraciones de mercurio total para la especie *R. steindachneri* estuvieron en rangos de 0.04 a 0.79 mg kg⁻¹ para el músculo y entre 0.03 y 0.40 mg kg⁻¹ en el hígado en peso húmedo, encontrando diferencias significativas entre tejidos. Por otro lado, la distribución de Hg en los tejidos mostró diferentes patrones, debido a que en Sinaloa *R. steindachneri* y *M. thurstoni* mostraron mayores concentraciones en músculo que en hígado, mientras que en Sonora *M. japonica* y *M. munkiana* mostraron mayores concentraciones en hígado.

Otros estudios donde se evaluó Hg en México en la Zona del Pacífico de Baja California Sur en rayas, incluye a las especies *Myliobatis californica*, *Pseudobatos productus* y *Zapteryx exasperata* (Murillo-Cisneros *et al.*, 2018) donde se analizaron concentraciones en músculo e hígado, así como diferencias por tejido, peso, sexo y longitud. Se concluyó que la longitud y el sexo son determinantes para las concentraciones de Hg en las rayas y las concentraciones promedio se encontraron entre 0.04 y 0.33 mg kg⁻¹ en músculo y 0.01 y 0.038 mg kg⁻¹ en hígado con concentraciones de Hg significativamente mayores en músculo que en hígado para las tres especies.

Por otro lado, en estudios internacionales en especies pertenecientes a las mismas familias, como el realizado en las costas de Brasil se analizó el Hg y el MeHg en músculo de cinco especies de rayas en las cuales se incluyen tres pertenecientes a las familias Rhinopteridae y Dasyatidae: *Hypanus americanus*, *Hypanus gattasus*, *Rhinoptera bonasus*, *Aetobatus narinari* y *Gymnura micrura* (Lacerda-Moura *et al.*,

2020). Las concentraciones de Hg fluctuaron entre 0.3 y 0.176 mg kg⁻¹ siendo las rayas del género *Hypanus* las que presentaron mayores concentraciones de Hg y MeHg, además se concluyó que los factores biológicos y la alimentación eran los factores que influían mayormente en la acumulación de este elemento.

En las costas de Australia Cagnazzi *et al.*, (2019) analizaron la contaminación por metales en especies marinas que se encuentran en peligro, amenazadas y protegidas. En este se incluye una raya perteneciente a la familia Rhinopteridae, *Rhinoptera neglecta*, así como delfines, tiburones y algunos peces. Los niveles de Hg para esta raya no sobrepasaron los límites para el consumo humano presentando un promedio de 0.47 mg kg⁻¹.

Respecto a estudios en rayas donde se han analizado las relaciones molares se encontró un trabajo realizado en México por Murillo-Cisneros (2014) en el cual se estudió la bioacumulación de Hg, Se y Cd en las rayas *Rhinobatos productus*, *Raja velezi* y *Gymnura marmorata* del norte del golfo de California y la costa occidental de Baja California Sur. Las concentraciones de Hg estuvieron entre 0.06±0.03 mg kg⁻¹ y 0.19±0.17 mg kg⁻¹ y las de Se entre 1.90±0.65 mg kg⁻¹ y 0.10±0.09 mg kg⁻¹, además se determinó una relación molar Hg:Se de 1:75 para la especie *R. productus*, 1:1.18 para *R. velezi* y 1:0.92 para *G. marmorata* indicando que dos de las tres especies contenían suficiente Se para sus necesidades biológicas mientras que la especie *G. marmorata* mostró una tendencia de Hg mayor que la de Se.

Existen otros estudios donde se han analizado niveles de Hg y Se, así como relaciones molares en tiburones, de los cuales destaca el publicado en 2015 por Bergés-Tiznado y colaboradores donde se analizaron las concentraciones de estos elementos en músculo, hígado, riñones y cerebro, así como las relaciones molares y los riesgos por consumo en la especie *Sphyrna lewini* en organismos recolectados en la zona costera de Teacapán, Sinaloa. Los niveles de Hg se encontraron entre 0.07 y 1.17 mg kg⁻¹ siendo mayores en músculo, mientras que el Se presentó niveles desde 0.4 mg kg⁻¹ hasta 28.1 mg kg⁻¹ siendo mayor en riñón y presentado relaciones

molares mayores a 1. Posteriormente se evaluó la biomagnificación de ambos elementos (Bergés-Tiznado, 2016) a través del contenido estomacal en estos tiburones, encontrándose concentraciones menores en las presas que en el depredador (valores superiores a 1), evidenciando la biomagnificación de Hg y Se en la trama trófica del tiburón martillo.

Con respecto a los procesos de biomagnificación, existe un estudio en rayas en la costa del Pacífico en Baja California Sur, en el que se considera este proceso para Hg (Murillo-Cisneros *et al.*, 2019), se encontraron concentraciones de Hg de $0.24 \pm 0.19 \text{ mg kg}^{-1}$ en *Pseudobatos productus*, *Zapteryx exasperata* y *Myliobatis californica* con un factor de magnificación mayor a 1 respecto a lo encontrado en zooplancton, indicando biomagnificación en la cadena trófica del zooplancton a las tres especies de rayas.

Otros estudios en los que se considera la biomagnificación se han realizado en algunas especies de tiburones como es el estudio de Pancaldi y colaboradores (2019) en el que se analizó Se y Hg en tiburón ballena (*Rhincodon typus*), así mismo se determinaron las relaciones molares Se:Hg y la biomagnificación en esta especie. Se encontraron concentraciones de Hg entre 0.001 y 0.04 mg kg^{-1} y de Se entre 0.011 y 0.85 mg kg^{-1} , con relaciones molares >1 , indicando suficiente Se para la protección contra los efectos tóxicos del Hg así como para su incorporación en selenoproteínas. Se encontró también un factor de magnificación superior a 1 indicando una biomagnificación del zooplancton a esta especie.

Lara y colaboradores (2020) también analizaron concentraciones de mercurio, selenio y cadmio en el tiburón zorro pelágico (*Alopias pelagicus*) con concentraciones promedio de Hg de 0.76 mg kg^{-1} y de Se de 0.30 mg kg^{-1} , resultando en un exceso de Hg sobre Se e indicando un riesgo de consumo debido al nivel negativo obtenido para el valor del beneficio del selenio (HBV_{Se}) y obteniendo un factor de biomagnificación que enfatiza la transferencia trófica de los elementos.

3. JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA

Entre los grupos más susceptibles a la acumulación de metales como el Hg, se encuentran los elasmobranquios, debido a que estos se suelen encontrar en el tope de la cadena trófica, acumulando estos elementos a través de la dieta. Aunado a esto, estas especies suelen ser de vital importancia económica debido a su captura y consumo humano, por lo que resulta importante que exista información acerca de la biodisponibilidad de elementos en estos organismos y de las posibles repercusiones en los seres humanos por su consumo.

Entre los elasmobranquios, destaca la pesca de rayas, misma que es considerada una actividad relativamente nueva, cuya importancia y crecimiento se ha ido acelerando en los últimos años, debido principalmente a la disminución de algunas poblaciones de tiburones o por los tiempos de veda de algunos organismos de mayor valor comercial. Las especies *H. dipterurus* y *R. steindachneri* son de los organismos mayormente capturados, comercializados y consumidos dentro del país por lo que la generación de información sobre estos organismos resulta indispensable. Además, estas especies se encuentran en estatus de vulnerable y cercanamente amenazadas, respectivamente, de acuerdo con la lista roja de Especies Amenazadas de la Unión Internacional para la Conservación de la Naturaleza, debido al incremento en su captura. Es por esto que se busca tener información base para conocer el estado actual de los niveles de Se y Hg en los organismos, el estado de los ecosistemas donde estos habitan y conocer si pudiera estar ocurriendo un efecto de protección de Se sobre la toxicidad del Hg, así como posibles efectos sobre la salud humana y las potenciales repercusiones sobre estos organismos.

4. PREGUNTAS E HIPÓTESIS

Se espera responder preguntas como:

- ¿Cuáles son los niveles de Hg y Se en el músculo e hígado en *R. steindachneri* y *H. dipterurus*?
- ¿Influye el tejido, sexo, especie, tamaño y peso del organismo en la concentración de estos elementos?
- ¿Cuál es la proporción o relación molar de Se:Hg en el hígado y músculo de estos organismos?
- ¿Los niveles de los elementos señalados están dentro de lo establecido en las normativas nacionales e internacionales?

Las concentraciones de Hg y Se en *R. steindachneri* y *H. dipterurus* van a depender del tejido, sexo, longitud y peso del organismo.

- El hígado presentará una mayor concentración de estos dos elementos que el músculo, al ser un órgano regulador
- No se espera encontrar diferencias entre los niveles de Hg y Se por especie.
- Las concentraciones de Hg serán mayores en organismos al incrementarse la talla y peso.
- Las concentraciones de Se serán mayores a las de Hg por ser un elemento esencial.
- Las relaciones molares de Se:Hg serán superiores a 1, mostrando un efecto de protección del Se.

5. OBJETIVOS

5.1. Objetivo general

Determinar concentraciones de Hg y Se en hígado y músculo de las rayas *H. dipterurus* y *R. steindachneri*, la relación molar Se:Hg, y la relación con parámetros biológicos, así como los riesgos a la salud humana por su consumo.

5.2. Objetivos específicos

- Determinar las concentraciones de Hg y Se en hígado y músculo de la raya látigo y la raya gavián negro por espectrofotometría de absorción atómica (EAA).
- Evaluar las diferencias y correlaciones en concentración de los elementos mencionados en los tejidos tomando en cuenta la especie, sexo, tamaño y peso.
- Estimar el efecto de protección mediante la relación molar Se:Hg.
- Comparar los resultados obtenidos con los límites máximos permisibles de las normativas nacionales e internacionales.
- Evaluar los riesgos a la salud por estos elementos mediante el Coeficiente de Peligrosidad (Hazard Quotient, HQ) y el índice de Riesgo (Hazard Index, HI) y calcular raciones seguras de consumo, así como el valor benéfico del Se (HBV_{Se}).

6. METODOLOGÍA

6.1. Área de estudio y muestreos

Las muestras de la especie *R. steindachneri* fueron obtenidas a través de la pesca artesanal en el campo pesquero de playa el Novillero en agosto de 2020, que se encuentra ubicado en el municipio de Tecuala, localizado al norte del estado de Nayarit (Fig. 3). Este municipio limita al norte con el estado de Sinaloa y el municipio de Acaponeta, al sur con los municipios de Santiago Ixcuintla y Rosamorada, al oriente con el municipio de Acaponeta y al poniente con el Océano Pacífico. La pesca es la principal actividad económica del municipio, pero el turismo también resulta relevante, además tiene importantes áreas agrícolas y ganaderas (INAFED, 2005). Los organismos de la especie *H. dipterurus* fueron obtenidos en diciembre de 2020, en Teacapán, en el municipio de Escuinapa, localizado en el sur de Sinaloa y colindado por Rosario y Acaponeta. En esta zona se desarrolla el bosque de manglar más extenso del pacifico mexicano con una extensión de 83,000 ha (Páez-Osuna *et al.*, 2007) (Fig. 3).

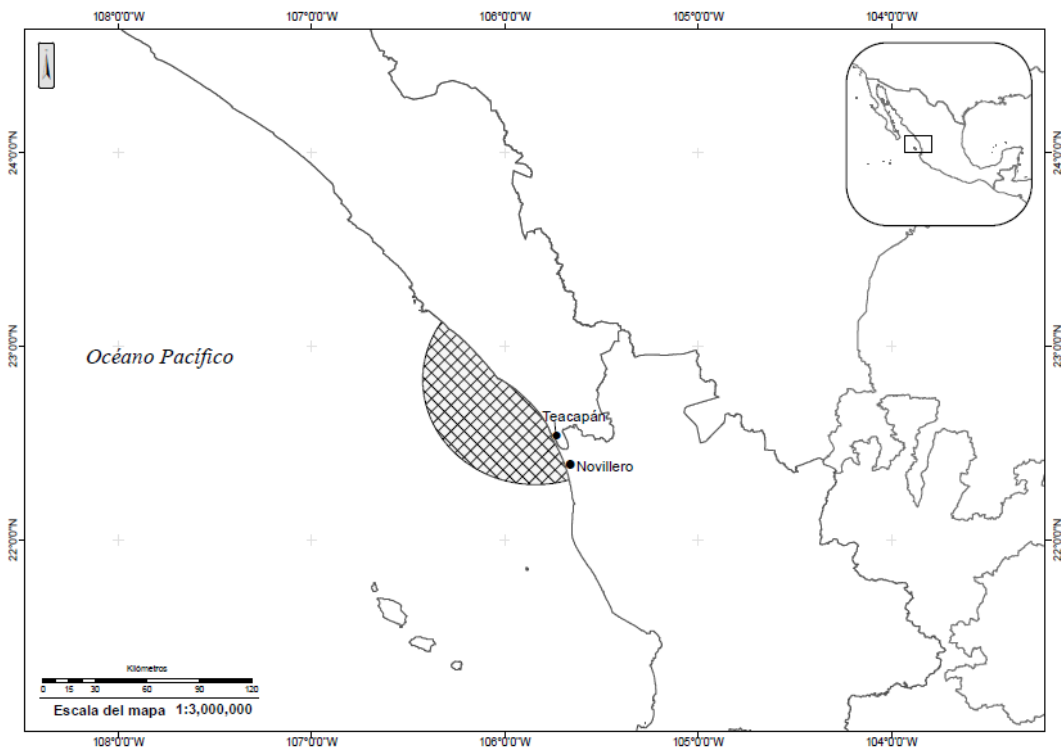


Figura 3. Área de estudio, playa de Novillero y Teacapán. El semicírculo indica el sitio hacia donde se extiende la pesca artesanal.

Una vez en tierra, los especímenes de *R. steindachneri* y *H. dipterurus* fueron depositados en hieleras y trasladados para su congelación y análisis posterior. Se registraron las medidas de tamaño mediante tres mediciones básicas: el ancho del disco (AD), la longitud del disco (LD) y el peso total (PT) de los organismos y se determinó el sexo de cada individuo mediante la ausencia (hembras) o presencia (machos) del órgano copulador externo, comúnmente llamados claspers (Fig. 4).

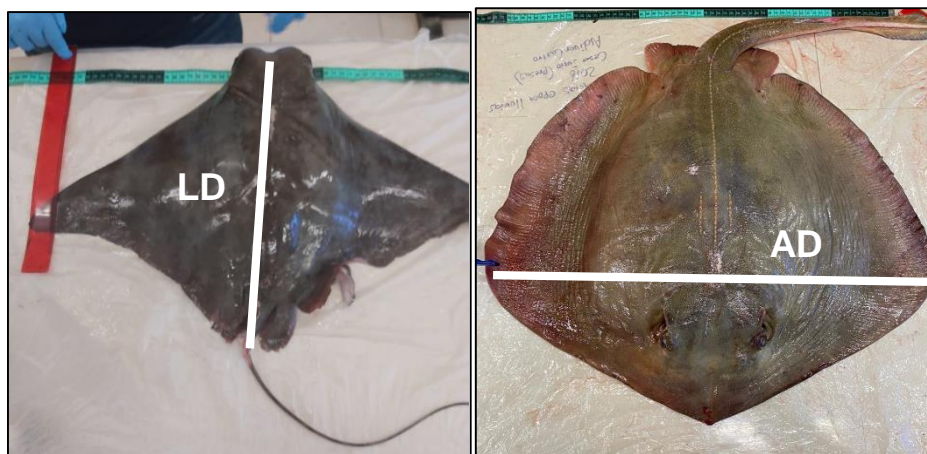


Figura 4. Medidas morfométricas de las rayas

6.2. Preparación de las muestras

Las muestras fueron descongeladas a temperatura ambiente y posteriormente se separaron los tejidos hígado y músculo del resto del organismo para tener el peso individual de cada tejido. Una vez pesados, estos fueron puestos a secar en un horno a 50°C durante 72 horas. Después del secado, las muestras se homogeneizaron y se determinaron los porcentajes promedio de humedad por tejido de cada especie.

Posteriormente, fueron sometidas a una digestión ácida (por duplicado) en plancha de calentamiento durante tres horas a temperatura 110-120°C, usando vasos de digestión de teflón con capacidad de 60 ml, utilizando 0.250 g de tejido seco en cada vaso de digestión adicionando 5 ml de ácido nítrico concentrado (63% HNO₃, Trace metal analysis, J.T. Baker Instra-analyzed) en cada muestra. Para el hígado, las muestras fueron sometidas a una predigestión debido a la composición grasa de

estos, adicionando 5 ml de HNO₃ concentrado y 2 ml de peróxido de hidrógeno (30% H₂O₂), dejándose reposar 24 horas. Una vez digeridas las muestras, se llevaron a un volumen final de 20 ml con agua tridestilada y se almacenaron en frascos de polietileno previamente acondicionados y lavados.

6.3. Determinación de Hg y Se

La determinación de los elementos se llevó a cabo por medio de EAA. El análisis del Se se realizó por medio de un sistema de corrección por efecto Zeeman acoplado a horno de grafito (AAAnalyst 800, Perkin-Elmer) y para la determinación de Hg se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica (SpectrAA 220, Varian) por generación de vapor en frío (GVF, VGA-110, Varian). La exactitud y precisión de cada método se determinó utilizando material de referencia Dolt-5 con un valor certificado de 0.44±0.18 mg kg⁻¹ para Hg y de 8.3±1.8 para Se (NRCC, 2014). El porcentaje de recuperación del Hg fue de 98.6±3.2 con un límite de detección del equipo de 0.14 µg L⁻¹ y el del Se de 100.9±2.9 con un límite de detección de 0.80 µg L⁻¹.

6.4. Evaluación del riesgo para la salud

La evaluación de riesgos para la salud asociados a contaminantes tiene como objetivo la estimación de la probabilidad de que ocurra un efecto adverso para humanos como resultado de una exposición definida a un contaminante. Esta estimación se deriva de los riesgos que se encuentran regulados por leyes federales en Estados Unidos por la Agencia de Protección al Ambiente (EPA, por sus siglas en inglés) y a partir de esto surge la caracterización de los riesgos mediante ciertos índices como el coeficiente de peligrosidad (HQ, por sus siglas en inglés) y el índice de Riesgo (HI, por sus siglas en inglés), descritos por Newman y Unger (2003).

6.4.1 Coeficiente de peligrosidad (HQ, Hazard Quotient)

El HQ es un indicador que describe la relación entre el nivel de exposición de un contaminante ingerido a través del tiempo de vida sin causar daños aparentes

respecto a una dosis de referencia del tóxico (RfD), que está dado por la siguiente ecuación descrita por Newman y Unger (2003):

$$HQ = \frac{C_{TC} \left(\frac{\text{Ingesta diario}}{\text{Peso corporal}} \right)}{RfD}$$

Donde:

C_{TC} = Concentración total del contaminante (mg kg^{-1})

RfD = dosis de referencia del contaminante ($\text{mg kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$)

Ingesta diaria = kg

Peso corporal = kg

Los datos de las dosis de referencia del MeHg y Se fueron tomados de la EPA (2017) y se describen a continuación:

$RfD_{\text{MeHg}} = 0.0001 \text{ mg kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$

$RfD_{\text{Se}} = 0.005 \text{ mg kg}^{-1} \text{ día}^{-1}$

La dosis de referencia es una estimación de una exposición diaria a la cual pudiera ser posible evitar que se presente algún riesgo nocivo apreciable, a lo largo de la vida y donde usualmente dosis menores que la RfD no suelen estar asociados con riesgos adversos a la salud (EPA, 2021)

Respecto a los valores de Hg, se considerará que el total encontrado en este estudio pertenece a MeHg para poder obtener dosis de consumo más seguras debido a que este representa la forma química de mayor preocupación para este elemento (WHO, 2003) y se ha encontrado que hasta el 95% de Hg se encuentra en el músculo de organismos en esta especie química (Lacerda-Moura *et al.*, 2020).

6.4.2 Índice de Riesgo

Este índice se refiere a la sumatoria del HQ para todas las sustancias químicas o compuestos a los que un individuo se encuentra expuesto.

$$HI = \sum HQ$$

Donde:

HQ= Coeficiente de peligrosidad

6.4.3 Raciones de consumo seguro

También se calcularon las raciones de consumo seguras utilizando los datos de la ingesta permisible tolerable (PTI por sus siglas en inglés, Permissible Tolerable Intake) que estima la cantidad de una sustancia potencialmente dañina o contaminante que se ha evaluado y que se puede ingerir a lo largo de la vida sin riesgo de sufrir efectos adversos para la salud. Así mismo, se consideró la concentración promedio de Hg en el tejido comestible para ambas rayas, así como los pesos promedio de la población en México para hombres de 74.8 kg y para mujeres 68.7 kg (CANAVE, 2012). Los valores de la organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés), del Comité Experto en Aditivos en Comida (JEFCA) establecen un valor para MeHg de $0.0033 \text{ mg kg}^{-1}$ para adultos; posteriormente debido a que se encontró que las mujeres embarazadas o que se encontraban lactando, podrían estar en un mayor riesgo por los efectos adversos del MeHg, se estableció un valor de $0.0016 \text{ mg kg}^{-1}$ por peso corporal para este grupo. Por su parte, para el Se no existe un valor de PTI.

6.4.4 Estimación del efecto protector Se:Hg

La relación molar Se:Hg será calculada con base al peso húmedo en mg kg^{-1} ($\mu\text{g g}^{-1} = \text{ppm}$) como el cociente de contenido de moles de Se respecto a los moles de Hg. Se utilizarán los pesos moleculares 78.96 g mol^{-1} para Se y 200.59 para Hg.

6.4.5 Valor Benéfico para la salud del Se

El valor benéfico para la salud del Se (HBV_{Se}) es utilizado para describir e integrar los beneficios nutricionales del Se en relación con los riesgos por exposición al Hg por el consumo de algunos mariscos. La primera ecuación que describía a este índice, propuesta por Kaneko y Ralston (2007) y Raymond y Ralston (2009),

relacionaba la diferencia entre las relaciones molares multiplicadas por la concentración de cada elemento. Sin embargo, Ralston *et al.* (2016), propusieron una mejora a esta relación, debido a posibles errores asociados cuando las concentraciones de Hg eran muy bajas. Lo anterior se implementó en una ecuación para reflejar mejor los riesgos de exposición al Hg sin que se tiendan a exagerar los beneficios proporcionados por el Se a través de la dieta y esta se describe a continuación:

$$HBV_{Se} = ([Se-Hg]/Se) \times (Se + Hg)$$

6.5. Análisis estadísticos

Una vez que se obtuvieron las concentraciones de Hg y Se, se realizó un análisis exploratorio de los datos y se aplicaron pruebas de normalidad (Kolmogorv-Smirnoff, Liliefors y Shapiro-Wilks). Debido a que los datos no cumplieron los parámetros de normalidad se procedió a utilizar estadística no paramétrica. Se realizó una prueba U de Man-Whitney para realizar comparaciones de las concentraciones de Hg en cada tejido, sexo y especie para determinar si estos factores intervenían en los niveles encontrados. También se realizaron pruebas de correlación Spearman (R) para determinar asociaciones entre talla, peso y concentración de los elementos en los tejidos de estudio. Las pruebas fueron realizadas en el programa estadístico STATISTICA 8, con un nivel de significancia de $p < 0.05$ (Zar, 2010).

7. RESULTADOS

7.1 Mediciones morfométricas y porcentaje de humedad

Se obtuvieron 30 organismos de *Rhinoptera steindachneri*, de los cuales 21 eran machos y 9 hembras, y 30 organismos de la especie *Hypanus dipterurus* compuestos por 19 hembras y 11 machos. La edad de los organismos fue estimada mediante la ecuación propuesta por Carrillo-Colín (2021) para la especie *R. steindachneri*, mientras que para la especie *H. dipterurus* la ecuación utilizada fue la propuesta por Carmona-Sánchez (2017). No se encontraron diferencias significativas entre AD y peso respecto al sexo de los organismos, sin embargo, si se encontraron diferencias significativas entre el AD entre especies, así como en la edad entre machos y hembras de la especie *H. dipterurus* (Tabla 1).

Tabla 1. Mediciones morfométricas de *Rhinoptera steindachneri* e *Hypanus dipterurus* (Promedio \pm desviación estándar).

Especie/sexo	n	Ancho de disco (cm)			Peso (kg)			Edad (años)		
		Min	Max	Promedio	Min	Max	Promedio	Min	Max	Promedio
<i>R. steindachneri</i>										
Machos	21	42.1	75.4	58.4 \pm 11.7	1.2	6.9	3.6 \pm 2.0	0.3	7.7	3.6 \pm 2.6
Hembras	9	43.7	56.5	50.7 \pm 5.5	1.3	3.2	2.2 \pm 0.8	0.6	3.0	1.8 \pm 1.0
Total	30	42.1	75.4	56.1 \pm 10.8 ^b	1.2	6.9	3.2 \pm 1.8	0.3	7.7	3.1 \pm 2.4
<i>H. dipterurus</i>										
Machos	11	37.2	54.1	46.9 \pm 5.8	1.8	7.8	4.6 \pm 1.9	0.4	12	5.7 \pm 4.1 ^a
Hembras	19	35.2	61.3	42.7 \pm 6.7	1.6	10.3	3.2 \pm 2.1	0.04	8.8	1.7 \pm 2.2 ^b
Total	30	35.2	61.3	44.2 \pm 6.6 ^a	1.6	10.3	3.8 \pm 2.1	0.04	12	3.0 \pm 3.7

n=número de muestras; edad estimada en *R. steindachneri* de acuerdo con el $AD_t = AD_{\infty} (1 - e^{-k(t-t_0)})$, donde: $AD_{\infty} = 114.64$ cm, $T_0 = -5.23$ cm, $K = 0.083$; edad estimada en *H. dipterurus* de acuerdo con el $AD_t = AD_{\infty} - (AD_{\infty} - AD_0) (e^{-kt})$, donde: $AD_{inf.} = 59.34$ cm en machos y $AD_{\infty} = 76.23$ en hembras, $AD_0 = 37.2$ cm, $K = 0.12$.

Considerando el ancho de disco entre los 30 individuos correspondientes a la especie *R. steindachneri* las mayores frecuencias de organismos se presentaron entre los intervalos de 65-70 cm con 7 individuos (Fig. 5a), mientras que, respecto al peso, la mayor cantidad de individuos (n=12) se encontraron en el intervalo de 1 a 2 kg, en cambio, los organismos menos frecuentes estuvieron en el intervalo de peso de 3 a 4 kg (Fig. 5b).

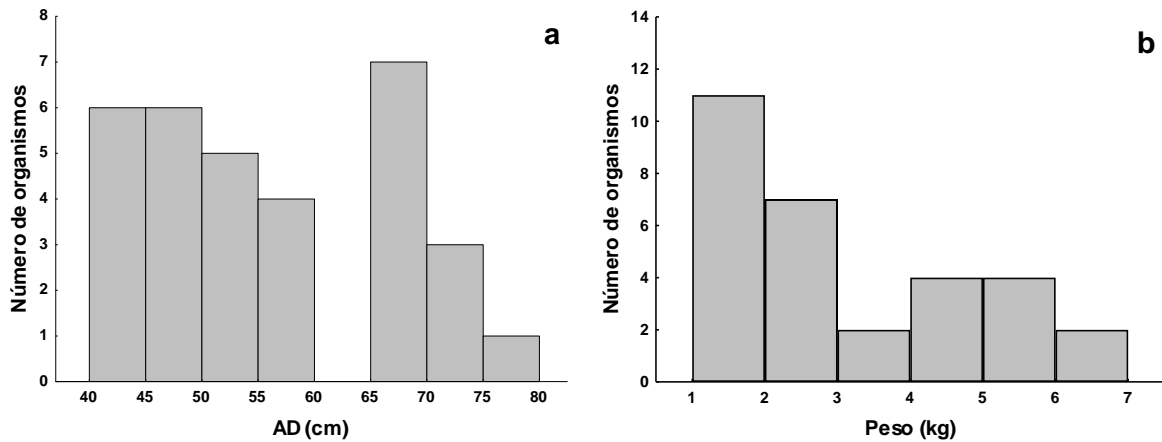


Figura 5. Histograma de frecuencias de *R. steindachneri* para a) ancho del disco y b) peso.

Por lo que se refiere a los organismos pertenecientes a la especie *H. dipterurus* la mayor cantidad de individuos se encontraron entre el intervalo entre 35 y 40 cm, para ancho de disco (Fig. 6a), mientras que, respecto al peso, la mayor cantidad de los organismos (n=13) se encontraron en el intervalo de 2 a 4 kg (Fig. 6b). Por otro lado, no se encontraron organismos en el intervalo de 8 a 10 kg, pero si se encontró un organismo con un peso de entre 10 a 12 kg.

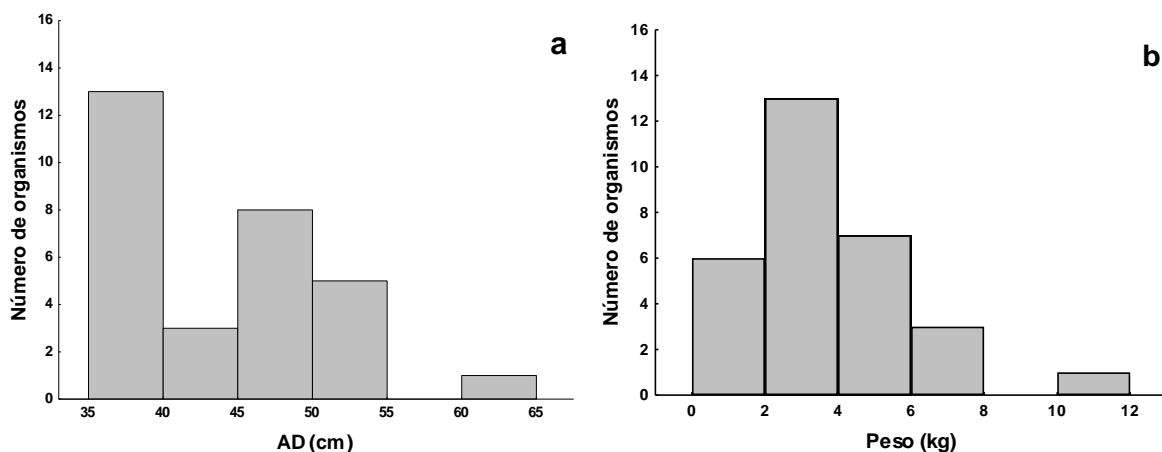


Figura 6. Histograma de frecuencias de *Hypanus dipterurus* para a) ancho de disco y b) peso.

El peso y el ancho de disco presentaron una correlación significativa del tipo potencial, indicando que la relación peso y AD es proporcional tanto para los organismos de la especie *R. steindachneri* ($R=0.99$, $p<0.0001$), como para la especie *H. dipterurus* ($R=0.99$, $p<0.001$) (Fig. 7).

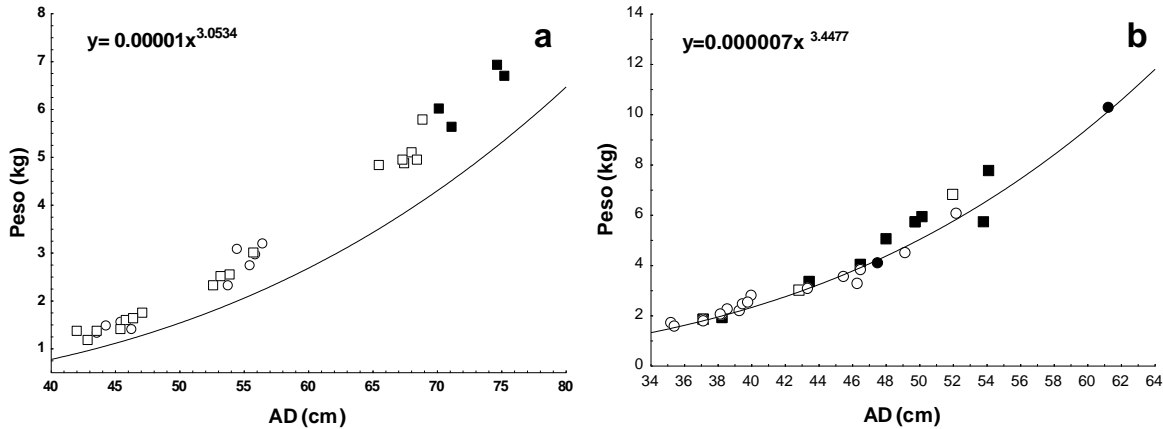


Figura 7. Modelo potencial entre peso y ancho de disco para a) *R. steindachneri* y b) *H. dipterurus*. ●=hembras adultas, ○=hembras juveniles, ■=machos adultos, □=machos juveniles

La raya *R. steindachneri* puede presentar hasta 104 cm de ancho de disco y un periodo de vida de hasta 13 años (Carrillo-Colín, 2021), considerándose organismos adultos a partir de los 70.2 cm en hembras y 69.9 cm en machos (Bizzarro *et al.*, 2007), con base en esto, los organismos de este estudio fueron en su mayoría organismos juveniles (87%) y únicamente el 13% de estos fueron organismos adultos. Por otro lado, los organismos para la raya *H. dipterurus* fueron en su mayoría juveniles, siendo únicamente el 23.3% de estos, organismos adultos, esto de acuerdo con los criterios propuestos por Smith *et al.* (2007), donde se establece que los machos se consideran adultos a los 46.5 cm y las hembras a los 57.3 cm de AD (Tabla 2).

Tabla 2. Datos morfométricos (promedio \pm DE) de acuerdo con el estado de madurez de *Rhinoptera steindachneri* y *Hypanus dipterurus*.

Especie/estado de madurez	n	Peso (kg)	AD (cm)
<i>R. steindachneri</i>			
Adulto	4	6.3 \pm 0.6	72.9 \pm 2.6
Macho	4	6.3 \pm 0.6	72.9 \pm 2.6
Hembra	0	-	-
Juvenil	26	2.7 \pm 1.5	53.6 \pm 9.1
Macho	17	3.0 \pm 1.7	55.1 \pm 10.4
Hembra	9	2.2 \pm 0.8	50.7 \pm 5.5
<i>H. dipterurus</i>			
Adulto	8	6.1 \pm 2.0	51.4 \pm 4.9
Macho	6	5.7 \pm 1.2	50.4 \pm 3.1
Hembra	2	7.2 \pm 4.4	54.4 \pm 9.8
Juvenil	22	2.9 \pm 1.3	41.6 \pm 5.1
Macho	5	3.2 \pm 1.8	42.2 \pm 5.4
Hembra	17	2.8 \pm 1.2	41.3 \pm 5.1

DE= desviación estándar

Respecto al porcentaje de humedad, el promedio en el músculo fue significativamente ($p < 0.05$) mayor que en el hígado para ambas especies (Tabla 3).

Tabla 3. Porcentaje de humedad (promedio \pm DE) en los tejidos de *R. steindachneri* y *H. dipterurus*

Especie/tejido	Mínimo	Máximo	% humedad
<i>R. steindachneri</i>			
Hígado	30.5	39.5	36.0 \pm 3.0 ^a
Músculo	70.7	76.4	73.5 \pm 1.6 ^b
<i>H. dipterurus</i>			
Hígado	26.1	43.6	34.5 \pm 4.9 ^a
Músculo	64.4	76.5	72.4 \pm 2.7 ^b

DE= desviación estándar. Distinto índice alfabético indica diferencias significativas ($p < 0.05$).

7.2 Concentración de mercurio total

Las concentraciones de Hg obtenidas en músculo para la raya gabilán, *R. steindachneri* se encontraron entre 0.41 mg kg⁻¹ y 0.03 mg kg⁻¹ en peso fresco. Las concentraciones más frecuentes se encuentran en el intervalo de 0.05 y 0.10 mg kg⁻¹ con 8 individuos, seguido por 7 individuos en los intervalos de concentraciones entre 0 y 0.05 mg kg⁻¹ y 0.10 y 0.15 mg kg⁻¹ (Fig. 8a). Respecto al hígado se encontraron concentraciones de Hg entre 0.10 y 0.70 mg kg⁻¹, encontrando una mayor frecuencia en las concentraciones entre 0.10 y 0.20 mg kg⁻¹ con 10 organismos (Fig. 8b).

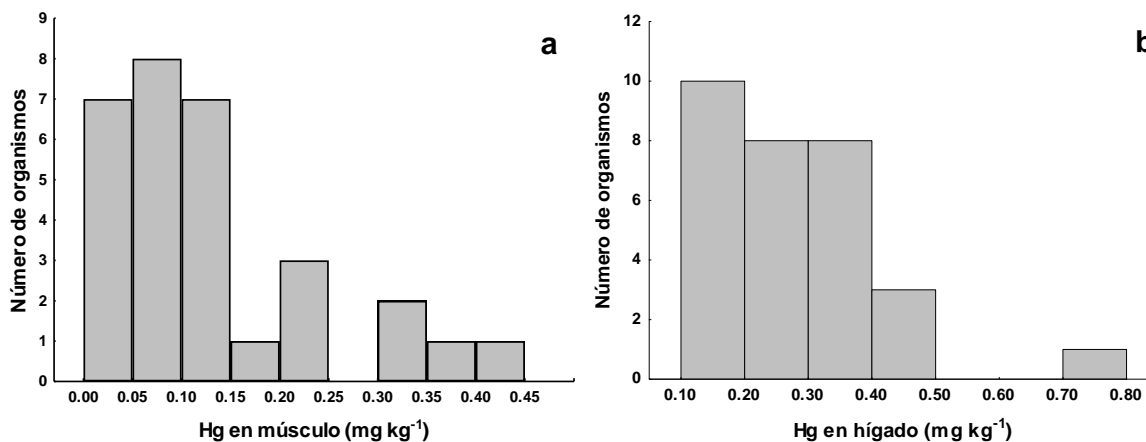


Figura 8. Histograma de frecuencias de concentraciones de Hg en a) músculo y b) hígado de *R. steindachneri*.

Respecto a *H. dipterurus*, las concentraciones de Hg en músculo se encontraron entre 0.04 y 0.75 mg kg⁻¹ (con base en peso húmedo), encontrando mayor frecuencia de organismos en el intervalo entre 0.10 y 0.20 mg kg⁻¹ con 15 organismos (Fig. 9a), seguido de 6 organismos en el intervalo 0.20 y 0.03 mg kg⁻¹ indicando que más de la mitad de los organismos se encuentran con concentraciones menores a 0.30 mg kg⁻¹. En lo que respecta al hígado, las concentraciones de Hg se encontraron entre 0.13 y 1.50 mg kg⁻¹ en peso húmedo, encontrando una mayor frecuencia de concentración entre 0.20 y 0.40 mg kg⁻¹ con un total de 23 organismos (Fig. 9b).

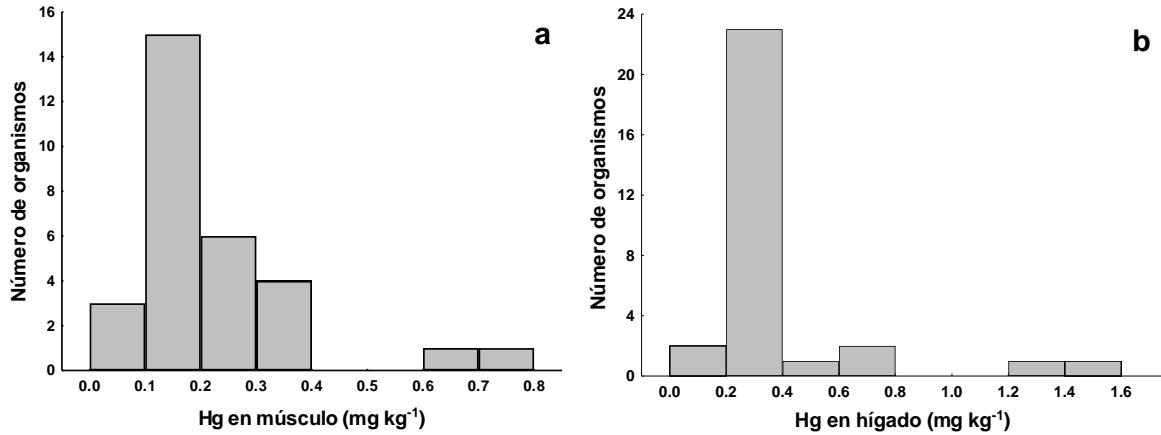


Figura 9. Histograma de frecuencias de concentraciones de Hg en a) músculo y b) hígado de *H. dipterurus*.

Respecto a la relación de Hg con el peso, se encontró una correlación significativa positiva en la especie *R. steindachneri* tanto para músculo ($R=0.86$, $p<0.0001$), como para hígado ($R=0.58$, $p<0.001$) mostrando que los organismos de mayor peso presentan una mayor concentración de Hg en ambos tejidos. Asimismo, en esta especie se encontró una correlación positiva entre la concentración de Hg con el AD en ambos tejidos ($p<0.05$) (Fig. 10).

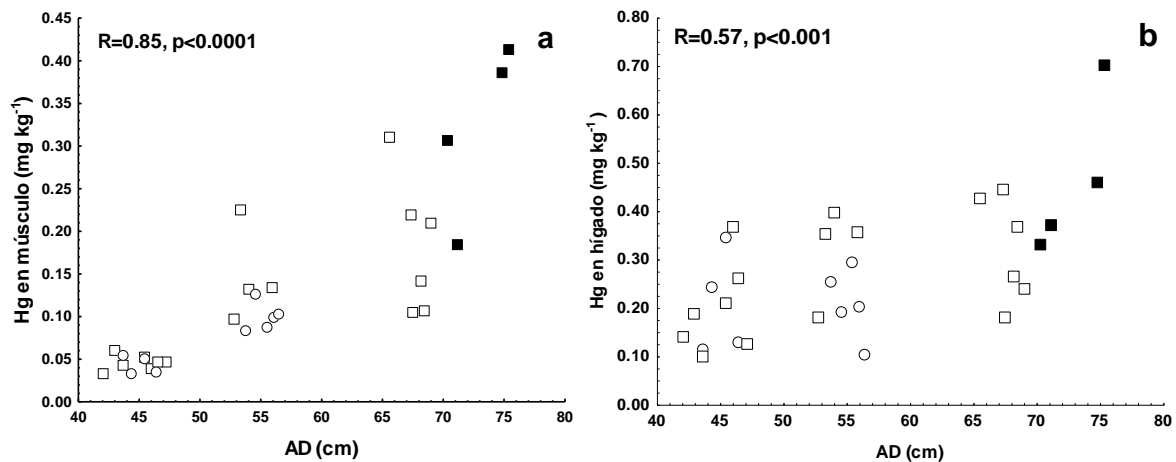


Figura 10. Correlación entre el ancho de disco de *R. steindachneri* y los niveles de a) Hg en músculo y b) Hg en hígado. R =correlación de Spearman; ●=hembras adultas, ○=hembras juveniles ■=machos adultos, □=machos juveniles

Este mismo patrón se presentó en *H. dipterurus*, donde el peso se correlacionó positivamente con el Hg tanto en músculo ($R=0.67$, $p<0.001$) como en hígado

($R=0.49$, $p<0.002$). Por su parte, el AD también presentó una correlación significativa positiva con la concentración de Hg (Fig. 11).

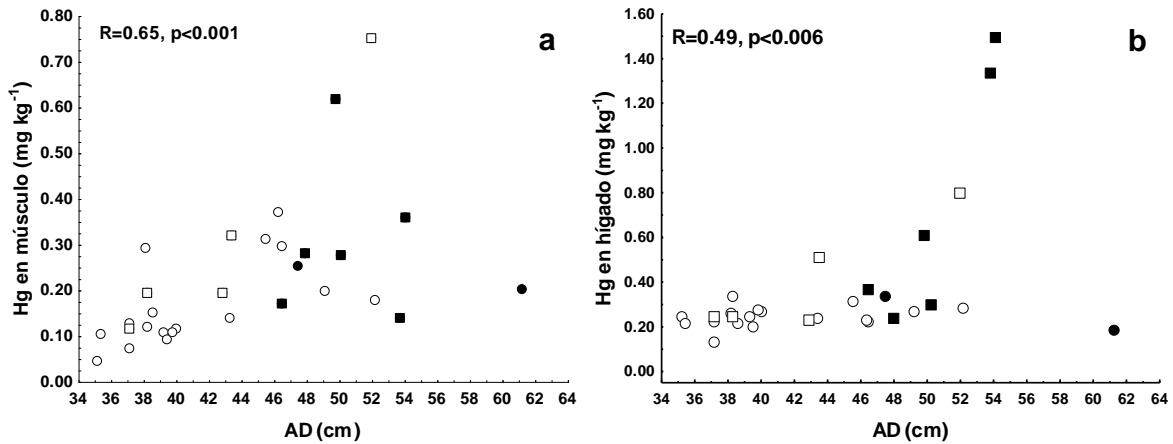


Figura 11. Correlaciones entre el ancho de disco y los niveles de Hg a) en músculo y b) en hígado de *H. dipterurus*; R=coeficiente de correlación de Spearman; ●=hembras adultas, ○=hembras juveniles ■=machos adultos, □=machos juveniles

Las concentraciones de Hg también presentaron correlaciones positivas entre tejidos para ambas especies ($p<0.001$), indicando que la concentración de Hg en ambos tejidos es proporcional (Fig. 12) y se puede observar que a medida que la concentración de Hg en uno de los tejidos aumenta, también sucede en el otro.

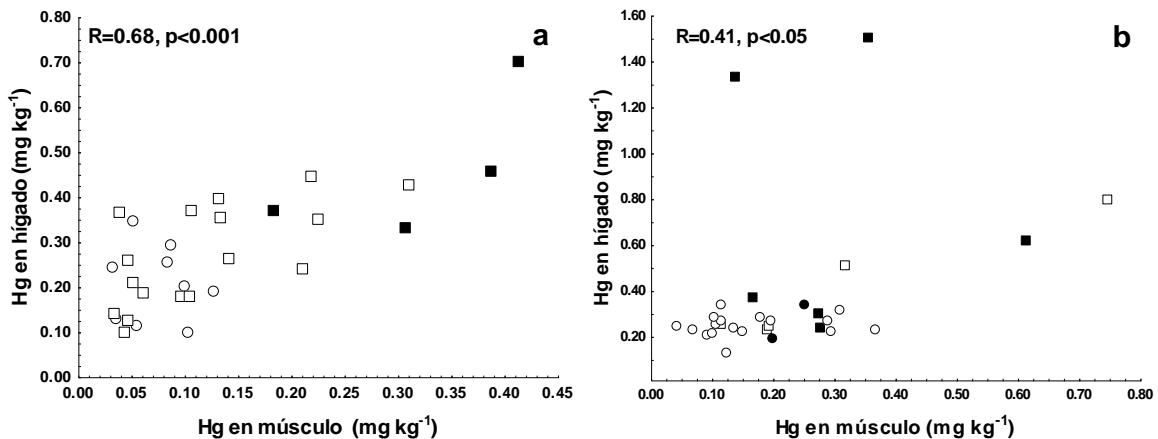


Figura 12. Correlación entre los niveles de Hg en músculo en hígado de a) *R. steindachneri* y b) *H. dipterurus*. R=coeficiente de correlación de Spearman; ●=hembras adultas, ○=hembras juveniles ■=machos adultos, □=machos juveniles

Por otra parte, las concentraciones de Hg promedio en los tejidos de músculo e hígado presentaron diferencias significativas entre ellos ($p < 0.05$), siendo el hígado el tejido con una mayor acumulación de este elemento en ambas especies (Fig. 13).

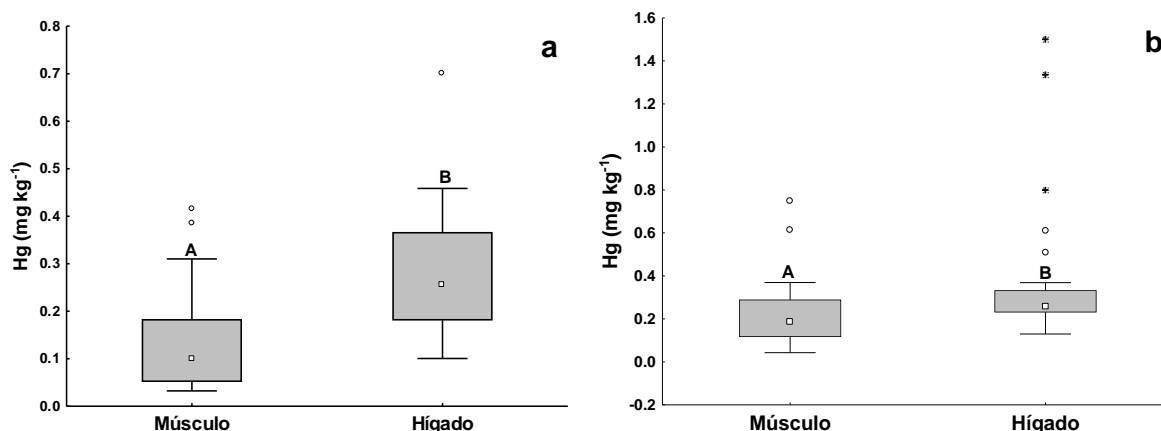
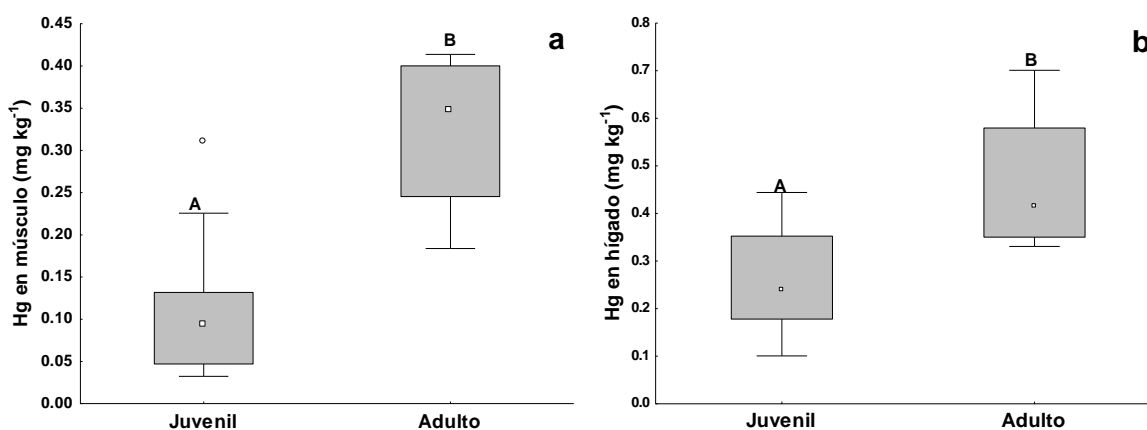


Figura 13. Comparación de promedios de concentración de Hg entre tejidos músculo e hígado de a) *R. steindachneri* y b) *H. dipterurus*. Distinto índice alfabético indica diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los promedios de Hg en los tejidos; ○=valor atípico; +=valor extremo.

En cuanto a las diferencias encontradas entre organismos juveniles y adultos (Fig. 14), en la especie *R. steindachneri*, se encontraron mayores concentraciones en ambos tejidos en los organismos adultos respecto a los juveniles ($p < 0.05$) (Fig. 14a y 14b). A su vez la especie *H. dipterurus* también presentó diferencias significativas entre juveniles y adultos, pero únicamente respecto a las concentraciones encontradas en músculo (Fig. 14c).



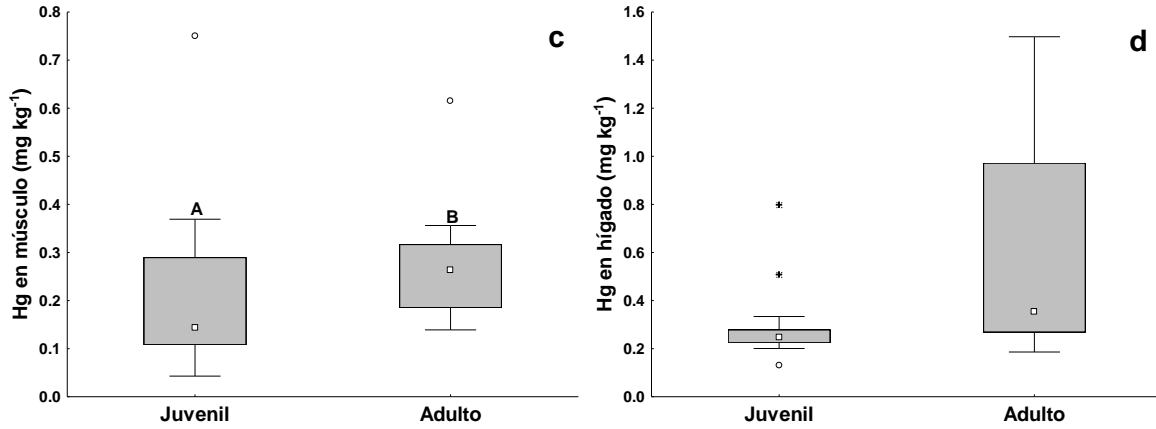


Figura 14. Comparación de promedios de concentración entre juveniles y adultos de *R. steindachneri* en a) Hg en músculo, b) Hg en hígado y en *H. dipterurus* c) Hg en músculo d) Hg en hígado. Distinto índice alfabético indica diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los promedios de Hg por estado de madurez; \circ =valor atípico; +=valor extremo

Respecto al factor del sexo, la especie *R. steindachneri* no presentó diferencias estadísticamente significativas ($p > 0.05$) en músculo e hígado, por lo que este factor no resultó determinante en las concentraciones de Hg en este estudio. Sin embargo, para los organismos correspondientes a la especie *H. dipterurus* este factor resultó influyente en las concentraciones de Hg, ya que se presentaron diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$) con un promedio mayor en machos en ambos tejidos (Fig. 15a y 15b).

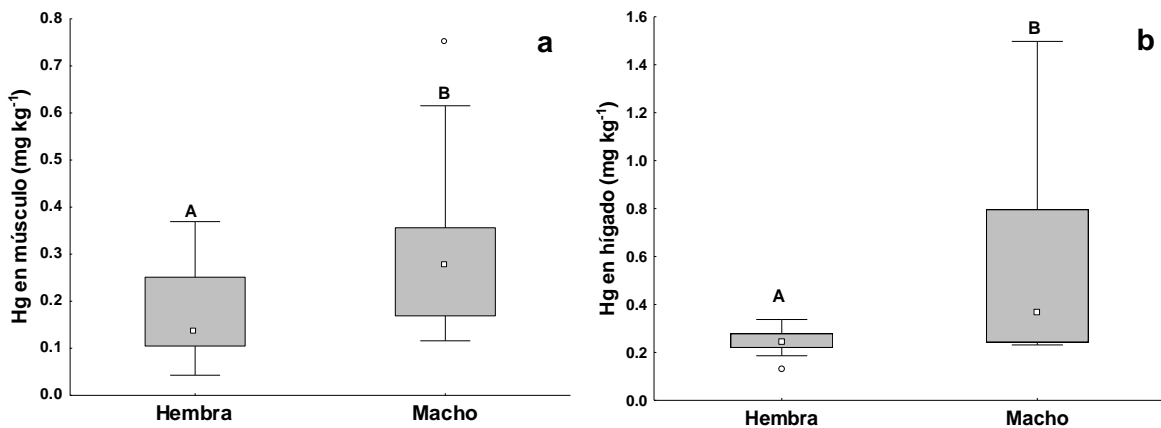


Figura 15. Comparación de promedios de concentración de Hg entre sexos de *H. dipterurus* en a) músculo y b) en hígado. Distinto índice alfabético indica diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los promedios de Hg por sexo; \circ =valor atípico; +=valor extremo

7.3 Concentración de selenio

Las concentraciones de Se en el músculo de la raya gabilán se encontraron entre 0.32 y 0.15 mg kg⁻¹ (peso fresco). La mayor cantidad de organismos presentó concentraciones de entre 0.20 y 0.22 mg kg⁻¹ (8 organismos), seguido por 6 organismos entre 0.24 y 0.26 mg kg⁻¹ (Fig. 16a). En el hígado las concentraciones de Se estuvieron entre 3.14 y 0.53 mg kg⁻¹, encontrando la concentración más frecuente entre 1 y 1.5 mg kg⁻¹ en 16 de los organismos analizados (Fig. 16b).

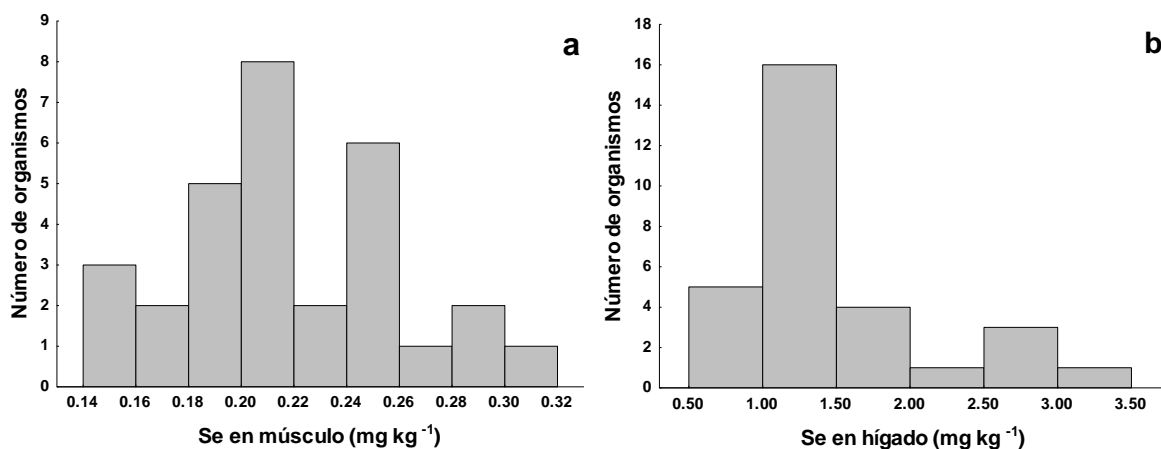


Figura 16. Histograma de frecuencias de concentraciones de Se en a) músculo y b) hígado de *R. steindachneri*.

Por otro lado, en los organismos correspondientes a la raya látigo se presentaron concentraciones de Se en músculo entre 0.23 y 0.88 mg kg⁻¹ (peso húmedo), encontrando mayor número de organismos entre las concentraciones de 0.03 y 0.04 mg kg⁻¹. Los valores de Se en hígado se encontraron entre 0.09 mg kg⁻¹ y 6.49 mg kg⁻¹, con un mayor número de organismos entre las concentraciones 2 y 3 mg kg⁻¹ (14 organismos, Fig. 17a y 17b).

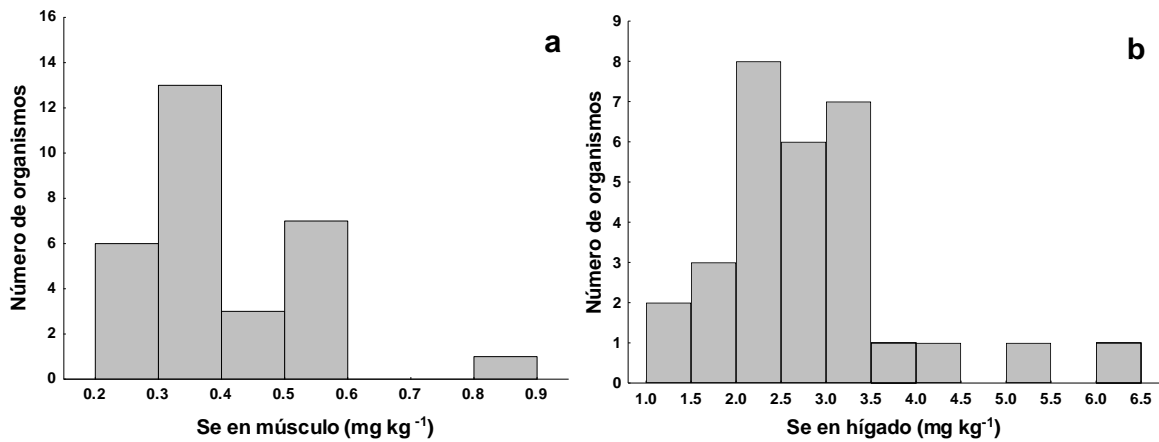


Figura 17. Histograma de frecuencias de concentraciones de Se en a) músculo y b) hígado de *H. dipterurus*.

El contenido de Se en hígado de *R. steindachneri* tuvo una correlación significativa positiva, tanto con el ancho de disco como con el peso ($p < 0.05$) (Fig. 18), mientras que la concentración de selenio en músculo, no mostró correlación con estos factores biométricos ($p > 0.05$).

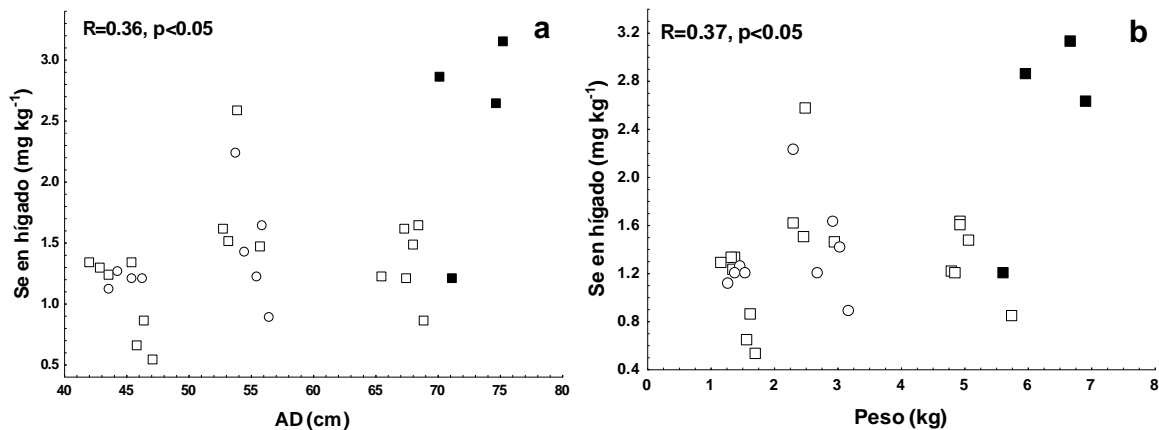


Figura 18. Correlación entre la concentración de Se en hígado *R. steindachneri* con a) ancho de disco y b) peso. R=coeficiente de correlación de Spearman; ●=hembras adultas, ○=hembras juveniles ■=machos adultos, □=machos juveniles.

Por lo que se refiere a *H. dipterurus*, las concentraciones de Se en músculo fueron las que presentaron correlaciones significativas positivas respecto al AD y al peso ($p < 0.05$, Fig. 19), mientras que estos parámetros no presentaron correlaciones significativas con las concentraciones encontradas en el hígado.

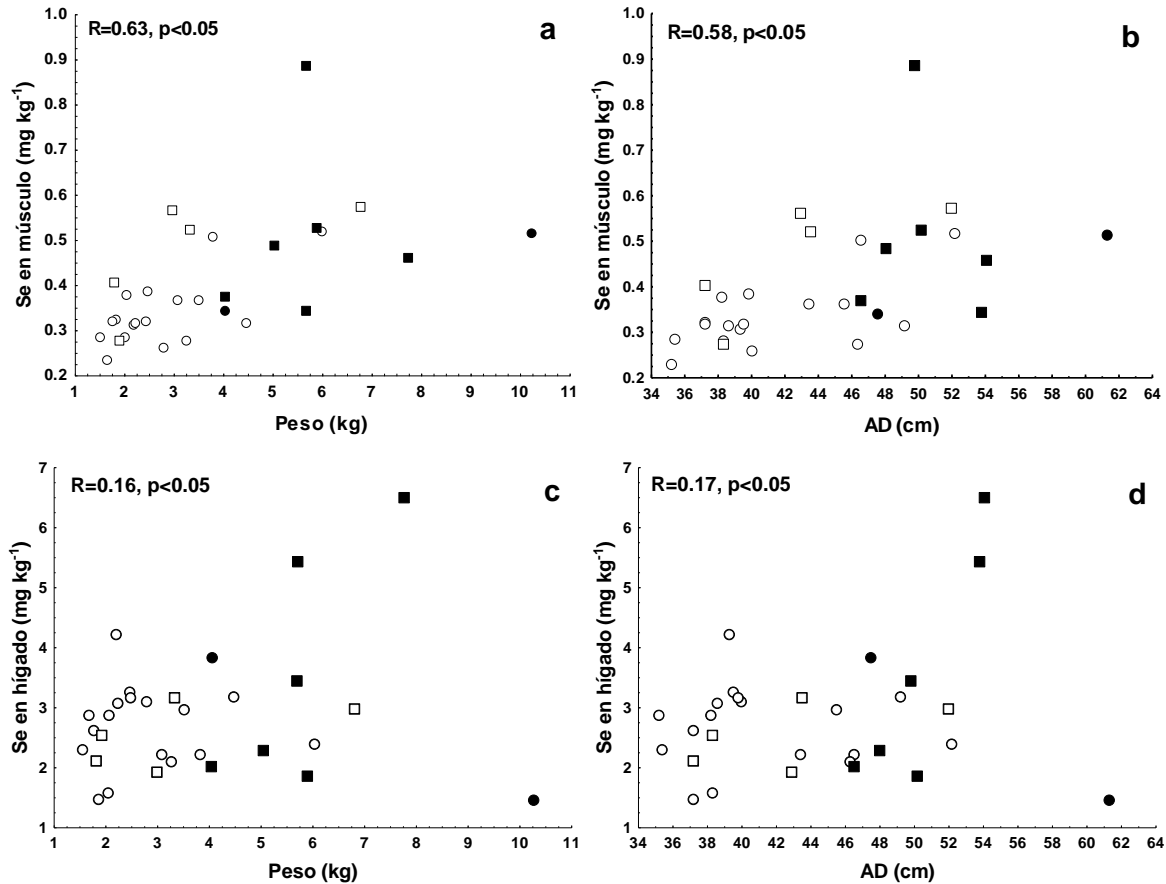


Figura 19. Correlaciones de Se en músculo con a) peso y b) ancho de disco y de Se en hígado con c) hígado y d) ancho de disco de *H. dipterurus*. R=Coficiente de correlación de Spearman; ●=hembras adultas, ○=hembras juveniles, ■=machos adultos, □=machos juveniles.

Contrario al comportamiento del Hg en ambas especies, las concentraciones de Se no presentaron una correlación significativa entre los tejidos muscular y hepático ($p > 0.05$). Sin embargo, en ambas especies, se encontró una diferencia significativa entre estos ($p < 0.05$), en la cual el hígado fue el tejido que presentó una mayor acumulación del elemento (Fig. 20a y 20b).

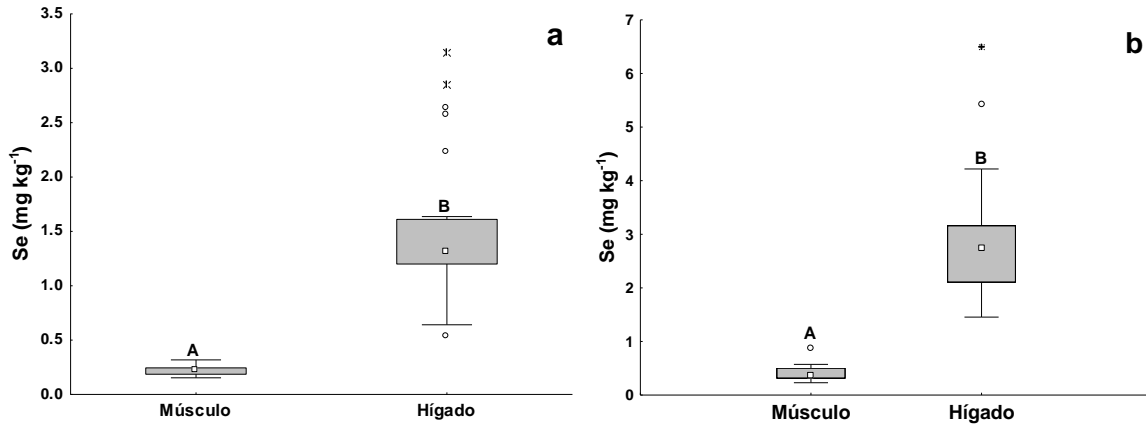
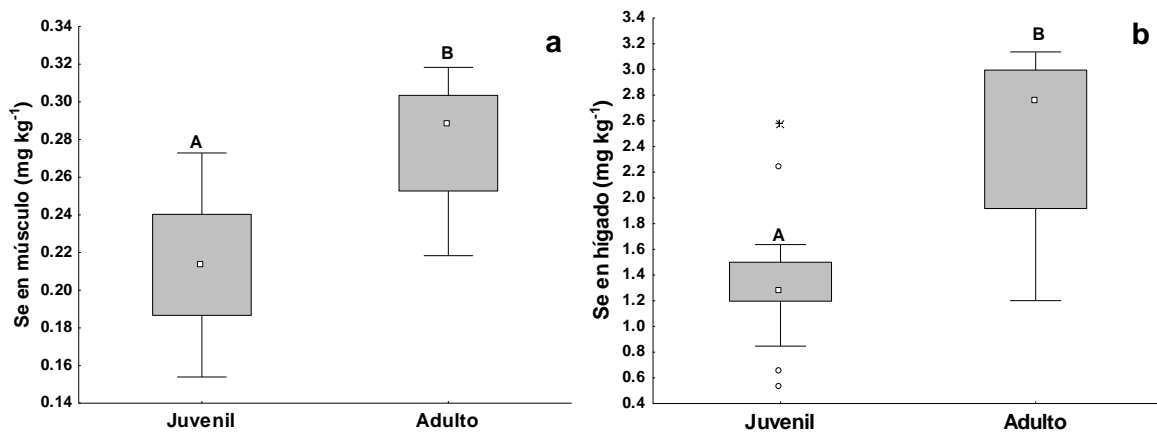


Figura 20. Comparación entre niveles de concentración promedio de Se en tejidos músculo e hígado de a) *R. steindachneri* y b) *H. dipterurus*. Distinto índice alfabético indica diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los promedios de Se en los tejidos. \circ = valor atípico; + = valor extremo.

Por lo que se refiere a los organismos juveniles y adultos, se encontró una diferencia significativa entre las concentraciones de Se en la especie *R. steindachneri* tanto en músculo como en hígado ($p < 0.05$) (Fig. 21a y 21b), donde los niveles fueron mayores en los organismos adultos. A su vez, la especie *H. dipterurus* presentó diferencias significativas entre juveniles y adultos, pero únicamente respecto al contenido de Se en músculo (Fig. 21c).



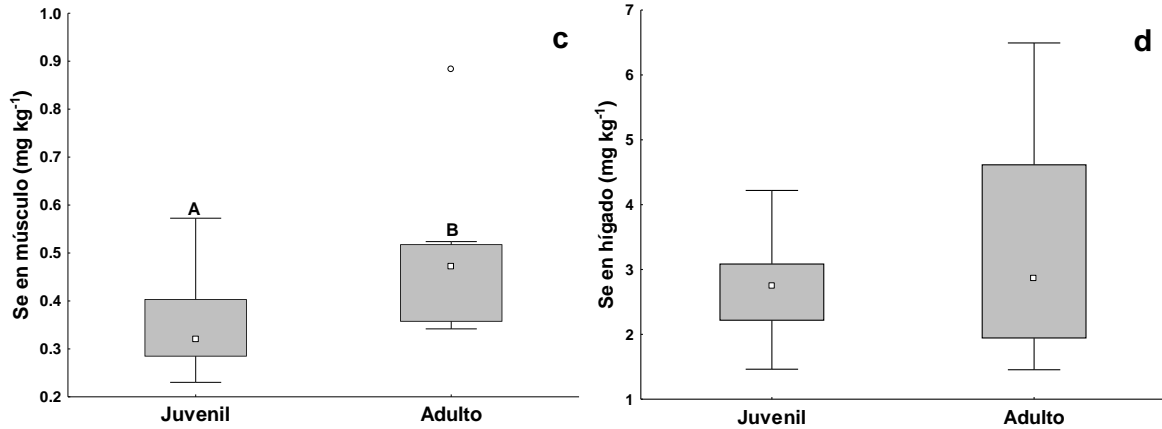


Figura 21. Comparación entre la concentración promedio de Se en adultos y juveniles *R. steindachneri* en a) músculo y b) hígado y en *H. dipterurus* c) en músculo d) en hígado. Distinto índice alfabético indica diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los promedios de Se por estado de madurez; ○=valor atípico; +=valor extremo

Respecto al sexo, la especie *R. steindachneri* no presentó diferencias significativas entre las concentraciones de los machos y hembras, sin embargo, en la especie *H. dipterurus* si se encontraron diferencias significativas en las concentraciones de Se en músculo, siendo los machos los que presentaron una mayor acumulación (Fig. 22).

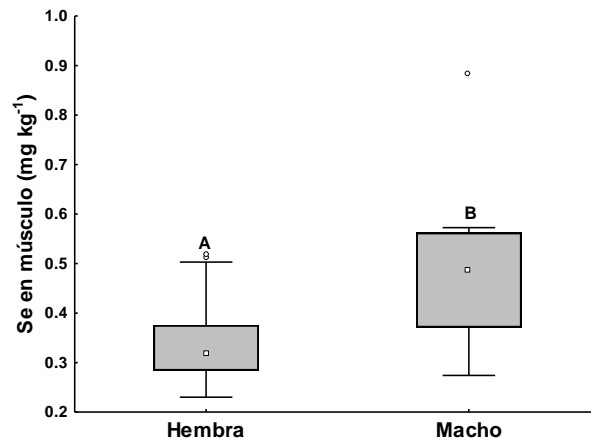


Figura 22. Comparación de los promedios de concentración de Se entre sexos de *H. dipterurus* en músculo. Distinto índice alfabético indica diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los promedios de Se por sexo; ○=valor atípico; +=valor extremo

7.4 Diferencias entre especies

Al comparar entre las dos especies, se encontraron diferencias significativas entre las concentraciones de Hg en músculo ($p < 0.005$), con menores concentraciones en la raya *R. steindachneri* que la *H. dipterus* (Fig. 23). Por otro lado, el Se analizado en este estudio también mostró diferencias significativas ($p < 0.05$) en la acumulación de este elemento entre especies, tanto en músculo como en hígado, siendo nuevamente la especie *H. dipterus* la que presenta concentraciones más altas en ambos tejidos (Fig. 23).

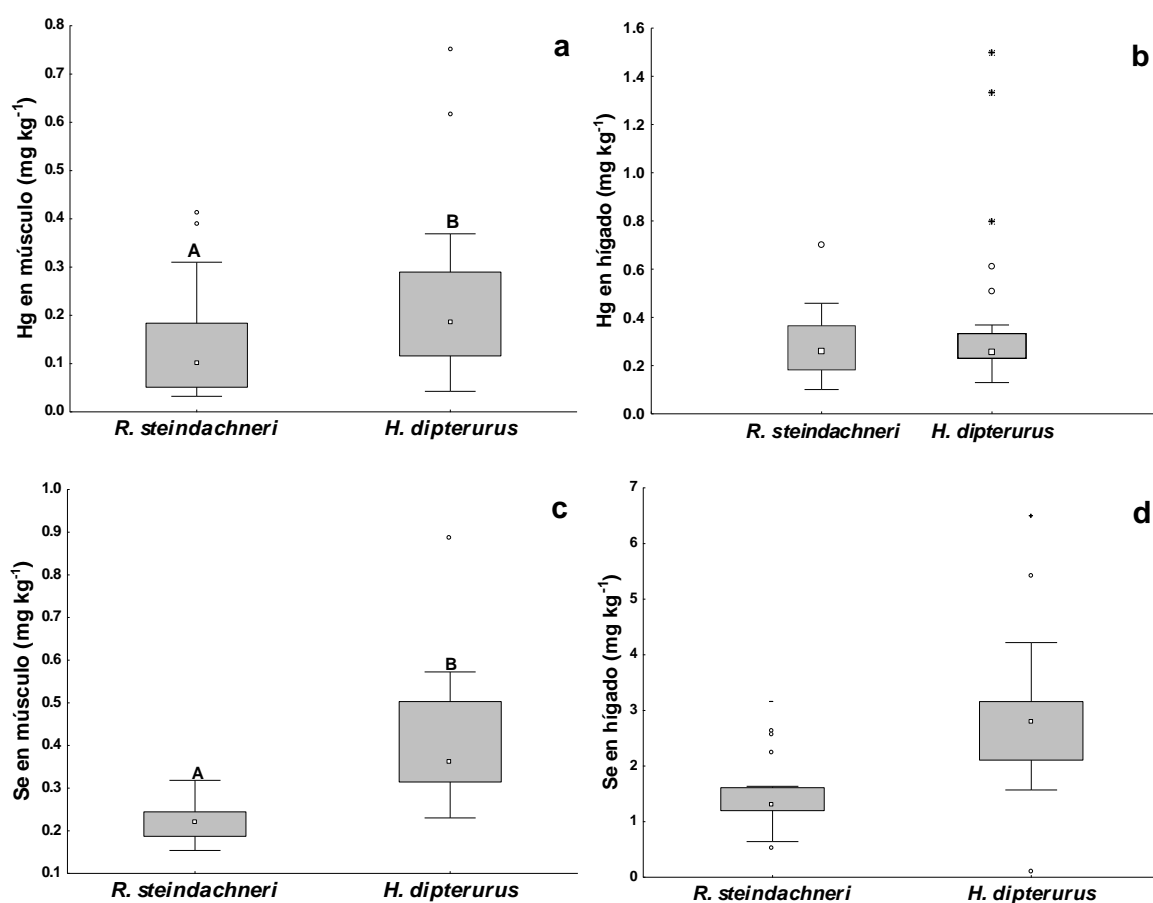


Figura 23. Comparación de promedios de concentración de Hg y Se entre *R. steindachneri* e *H. dipterus* en a) Hg en músculo, b) Hg en hígado, c) Se en músculo y d) Se en hígado; ○=valor atípico; +=valor extremo.

7.5 Relación molar

La relación molar Se:Hg en la especie *R. steindachneri* presentó valores en músculo que van desde 1.77 hasta 17.64, mientras que en hígado la relación molar más baja fue de 4.44 y la máxima de 30.87. Por lo que se refiere a la especie *H. dipterurus*, esta presentó una relación molar Se:Hg mínima en músculo de 1.88 y una máxima de 13.66, mientras que en hígado estos valores fueron de 9.51 a 51.16. En músculo, la relación Se:Hg fue significativamente menor que en hígado ($p < 0.05$) tanto para *R. steindachneri* como para *H. dipterurus*. Asimismo, la relación molar Se:Hg presentó diferencias significativas entre especies únicamente en hígado, con un promedio mayor en *H. dipterurus*.

Tabla 4. Concentraciones y relaciones molares promedio (\pm DE) en músculo e hígado de *R. steindachneri* e *H. dipterurus* con base a peso húmedo.

Especie/tejido	Hg (mg kg ⁻¹)	Hg (μ mol kg ⁻¹)	Se (mg kg ⁻¹)	Se (μ mol kg ⁻¹)	Relación molar	
					Se:Hg	Hg:Se
<i>R. steindachneri</i>						
Músculo	0.13 \pm 0.11	0.66 \pm 0.53	0.22 \pm 0.04	2.78 \pm 0.52	6.83 \pm 4.44 ^a	0.22 \pm 0.14 ^a
Hígado	0.28 \pm 0.13	1.39 \pm 0.67	1.48 \pm 0.63	18.68 \pm 7.92	15.34 \pm 6.54 ^{b,1}	0.08 \pm 0.04 ^{b,1}
<i>H. dipterurus</i>						
Músculo	0.22 \pm 0.15	1.11 \pm 0.77	0.40 \pm 0.14	5.06 \pm 1.71	5.86 \pm 2.71 ^a	0.21 \pm 0.11 ^a
Hígado	0.37 \pm 0.31	1.84 \pm 1.57	2.83 \pm 1.09	36.05 \pm 13.72	24.21 \pm 9.83 ^{b,2}	0.05 \pm 0.02 ^{b,2}

Superíndice alfabético distinto indica diferencia significativa entre tejidos; superíndice numérico distinto indica diferencia significativa entre especies; DE= desviación estándar

La relación molar Se:Hg en músculo en la especie *R. steindachneri*, presentó una correlación negativa significativa ($p < 0.05$) con el peso y el ancho de disco. Por su parte, *H. dipterurus* presentó una correlación significativa negativa con el ancho de disco y el peso, pero únicamente respecto a la relación molar Se:Hg en hígado (Fig. 24).

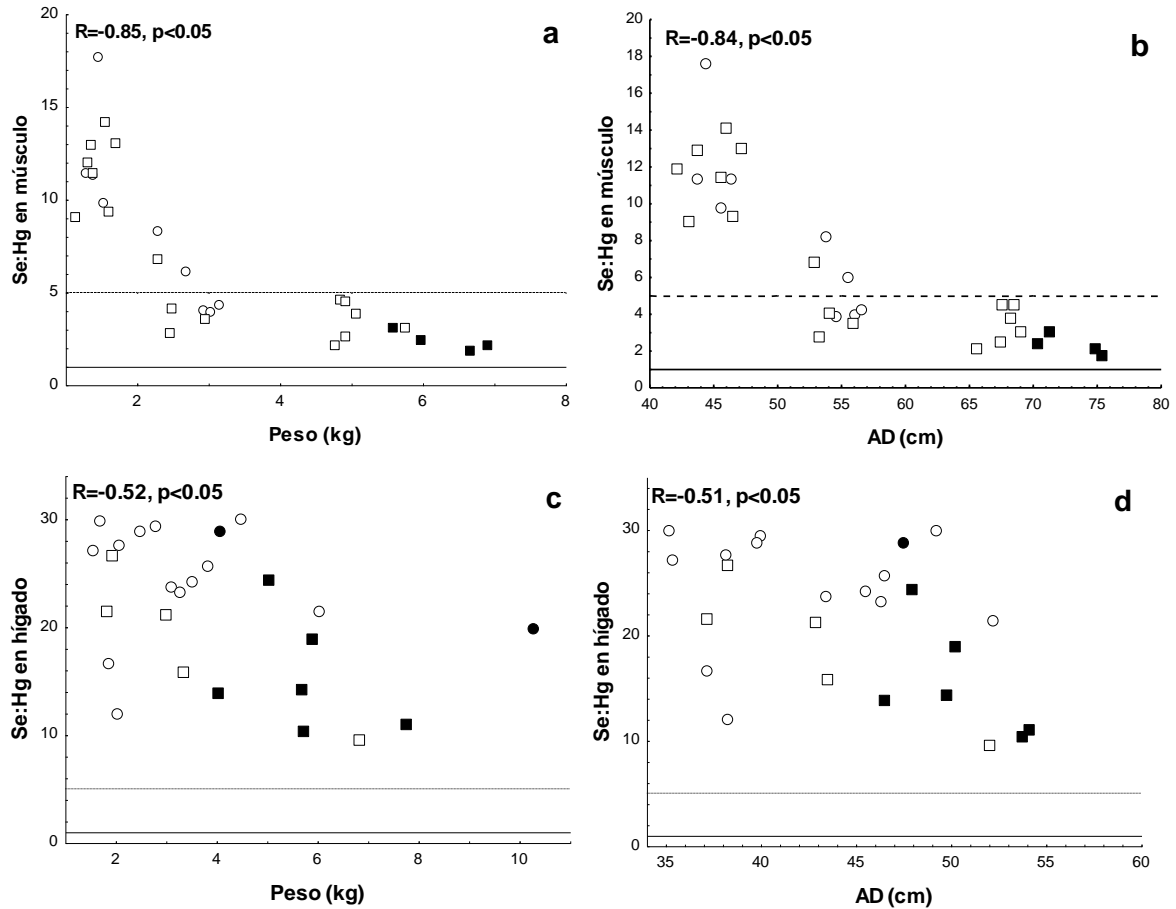


Figura 24. Correlaciones de la relación molar Se:Hg en músculo de *R. steindachneri* e hígado de *H. dipterurus* con a) peso, b) ancho de disco, c) peso, y d) ancho de disco; ●=hembras adultas, ○=hembras juveniles ■=machos adultos, □=machos juveniles; línea punteada representa valores Se:Hg=5 y línea continua valores Se:Hg=1.

De igual manera la relación molar Se:Hg encontrada en la especie *R. steindachneri* presentó una correlación significativa negativa con las concentraciones de Hg en músculo ($R = -0.97$, $p < 0.05$) y en hígado ($R = -0.62$, $p < 0.05$), mientras que la especie *H. dipterurus* presentó diferencias significativas entre la relación molar Se:Hg en el hígado respecto las concentraciones de Hg en músculo ($R = -0.44$, $p < 0.05$) e hígado ($R = -0.57$, $p < 0.05$). En contraste con lo anterior, la relación molar Se:Hg en músculo presentó una diferencia significativa positiva con la concentración de Se encontrada en hígado para la especie *R. steindachneri*. La especie *H. dipterurus* presentó una correlación significativa entre la relación molar Se:Hg en el hígado respecto a la concentración de Se encontrada en músculo.

7.6 Evaluación de riesgo a la salud

El valor del beneficio del selenio (HBV_{Se}), de acuerdo con el criterio y la ecuación propuesta por Ralston *et al.* (2016), es un indicador que permite valorar los riesgos por la presencia del Hg en peces que se consumen. En este estudio se consideró el músculo de las rayas para evaluar este índice, debido a que este es el tejido comestible. En *R. steindachneri* se encontró un valor promedio de 2.57 ± 0.40 con valores entre 1.83 y 3.41 (Fig. 25a). Respecto a *H. dipterus* se encontró un promedio de 4.76 ± 1.58 con valores desde 2.48 hasta 10.36 (Fig. 25b) con valores que fueron en su totalidad superiores a 1 para ambas especies lo cual indica que el consumo de estas especies podría traer beneficios de Se por su consumo, si los resultados son positivos.

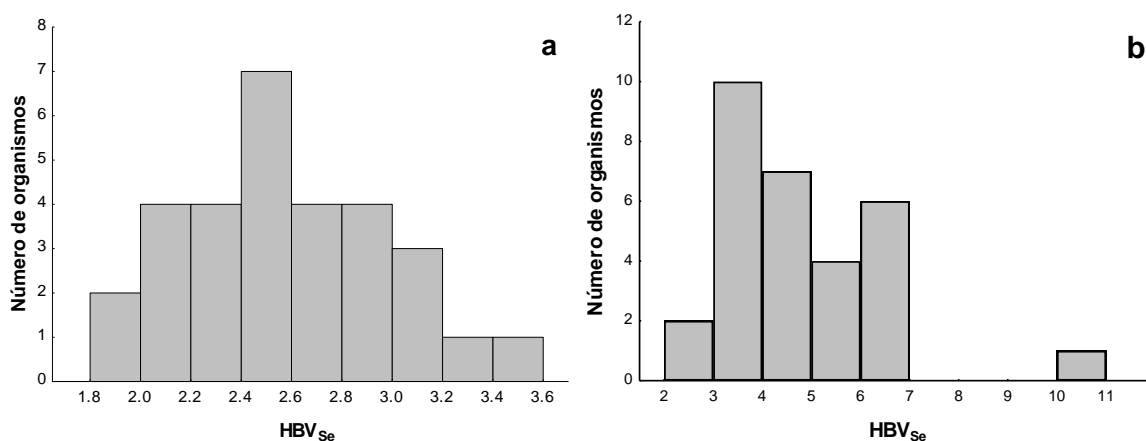


Figura 25. Distribución de frecuencias de HBV_{Se} en músculo en la raya a) *R. steindachneri* b) *H. dipterus*.

Respecto a los riesgos por ingesta de la raya gavián (*R. steindachneri*) y la raya látigo (*H. dipterus*), para establecer los cálculos para el HQ se tomaron en cuenta tres escenarios, debido a que no existe un valor específico para el consumo de rayas en México. Para el primer escenario A se consideró el valor de ingesta promedio anual de tiburones en México de 0.36 kg per cápita = 0.99 g día^{-1} (CONAPESCA, 2018), tomando en cuenta que este consumo fuera en su totalidad de organismos de rayas; para el segundo escenario B se consideró que el total de la ingesta de productos de la pesca en México fuera solo de rayas con un valor anual establecido de 12.91 kg per cápita que equivale a 35.37 g día^{-1} , esto se propone buscando generar diferentes situaciones y aproximaciones al consumo en

zonas pesqueras o cercanas a la costa donde existe un mayor contacto con los productos provenientes del mar. Por lo tanto, y considerando también una situación más conservadora, en el último y tercer escenario C de consumo se utilizó el total mundial de productos de la pesca establecido por la FAO (2018) de 19.7 kg per cápita que equivale a 53.97 g día⁻¹, asumiendo que el total establecido fuera únicamente rayas. Lo cual, esto último en algunos campos pesqueros y en ciertas épocas del año (e.g., la veda de camarón) si es factible que ocurra ya que las comunidades de estos lugares disponen únicamente de esta fuente de proteína para satisfacer su demanda de alimento.

Las dosis de referencia utilizadas se mencionan en la subsección 6.5.1 del capítulo 6 y para el Hg esta será con base en MeHg, asumiendo que el total del promedio de Hg en músculo equivale a esta especie química. El valor promedio de Hg en músculo para la especie *R. steindachneri* fue de 0.13 mg kg⁻¹ y de Se 0.22 mg kg⁻¹. Se consideró un escenario de población humana que consume raya abarcando desde los 10 hasta los 100 kg (Tabla 5).

Tabla 5. Factores de riesgo para Hg y Se por consumo de la raya gabilán, *R. steindachneri* para distintos pesos de población expuesta.

Peso (kg)	Escenario A, CONAPESCA ¹			Escenario B, CONAPESCA ²			Escenario C, FAO ³		
	HQ		HI	HQ		HI	HQ		HI
	Hg	Se		Hg	Se		Hg	Se	
10	0.13	0.00	0.13	4.60	0.16	4.75	7.02	0.24	7.25
20	0.06	0.00	0.07	2.30	0.08	2.38	3.51	0.12	3.63
30	0.04	0.00	0.04	1.53	0.05	1.58	2.34	0.08	2.42
40	0.03	0.00	0.03	1.15	0.04	1.19	1.75	0.06	1.81
50	0.03	0.00	0.03	0.92	0.03	0.95	1.40	0.05	1.45
60	0.02	0.00	0.02	0.77	0.03	0.79	1.17	0.04	1.21
70	0.02	0.00	0.02	0.66	0.02	0.68	1.00	0.03	1.04
80	0.02	0.00	0.02	0.57	0.02	0.59	0.88	0.03	0.91
90	0.01	0.00	0.01	0.51	0.02	0.53	0.78	0.03	0.81
100	0.01	0.00	0.01	0.46	0.02	0.48	0.70	0.02	0.73

¹Consumo per cápita de tiburón y cazón en México (CONAPESCA, 2018); ²consumo per cápita del total de productos de la pesca en México (CONAPESCA, 2018); ³consumo per cápita de productos de la pesca a nivel mundial (FAO, 2018). Valores HQ>1.00 indicados en negritas.

De acuerdo a los valores obtenidos, la población se encuentra en riesgo de sufrir efectos adversos por el consumo de músculo de *R. steindachneri* considerando las dosis establecidas por CONAPESCA (2018) para el consumo per cápita del total de productos de la pesca en México (escenario B) para pesos entre 10 y 40 kg y lo establecido por la FAO (2018) (escenario C) en pesos de hasta 70 kg (Tabla 5), ya que los valores obtenidos de HI son superiores a la unidad, lo que se debe a que los valores de Hg de HQ son >1.00, mientras que su consumo respecto a Se no representa un riesgo (HQ<1.00).

Para la raya *H. dipterus* el valor promedio de la concentración de Hg fue de 0.22 mg kg⁻¹ y para Se este fue de 0.40 mg kg⁻¹ y al igual que en la otra especie, los cálculos fueron realizados tomando en cuenta un escenario de población abarcando desde los 10 hasta los 100 kg (Tabla 6).

Tabla 6. Factores de riesgo para Hg y Se por consumo de la raya látigo, *H. dipterurus* para distintos pesos de población expuesta.

Peso (kg)	Escenario A, CONAPESCA ¹			Escenario B, CONAPESCA ²			Escenario C, FAO ³		
	HQ		HI	HQ		HI	HQ		HI
	Hg	Se		Hg	Se		Hg	Se	
10	0.22	0.008	0.22	7.78	0.28	8.06	11.87	0.43	12.31
20	0.11	0.004	0.11	3.89	0.14	4.03	5.94	0.22	6.15
30	0.07	0.003	0.07	2.59	0.09	2.69	3.96	0.14	4.10
40	0.05	0.002	0.06	1.94	0.07	2.02	2.97	0.11	3.08
50	0.04	0.002	0.04	1.56	0.06	1.61	2.37	0.09	2.46
60	0.04	0.001	0.04	1.30	0.05	1.34	1.98	0.07	2.05
70	0.03	0.001	0.03	1.11	0.04	1.15	1.70	0.06	1.76
80	0.03	0.001	0.03	0.97	0.04	1.01	1.48	0.05	1.54
90	0.02	0.001	0.02	0.86	0.03	0.90	1.32	0.05	1.37
100	0.02	0.001	0.02	0.78	0.03	0.81	1.19	0.04	1.23

¹Consumo per cápita de tiburón y cazón en México (CONAPESCA, 2018); ²consumo per cápita del total de productos de la pesca en México (CONAPESCA, 2018); ³consumo per cápita de productos de la pesca a nivel mundial (FAO, 2018). Valores HQ>1.00 indicados en negritas.

En esta especie se encontró también riesgo de sufrir efectos adversos por el consumo de músculo de la especie *H. dipterurus* para los escenarios B y C, donde se consideran las dosis establecidas por CONAPESCA (2018) en pesos de hasta 70 kg y, FAO (2018) para todos los estratos poblacionales propuestos; esto al igual que con la especie *R. steindachneri* se debe a que los valores HQ correspondientes a Hg fueron >1.00, mientras Se no representa un riesgo con valores HQ <1.00.

Por otro lado, si se busca conocer el valor de la ración máxima que se debería consumir de acuerdo con las concentraciones de Hg consideradas para no mostrar efectos adversos (HQ=1), la cantidad varía de acuerdo a la masa corporal de la población (Tabla 7). Por ejemplo, considerando el peso máximo de la población (100 kg), se ha encontrado que las porciones para la especie *R. steindachneri* deberían ser menores a 77 g diarios (538 g semanales), mientras que respecto a la especie *H. dipterurus* el consumo para este estrato poblacional debería ser menor a los 45

g diarios (318 g semanales). Si se considera ahora una persona con un peso de 70 kg, el consumo para la raya gavián respecto a Hg tendría que ser menor a 54 g diarios (377 g semanal) y para la raya látigo menor a 32 g (223 g semanal). Por lo que se refiere a Se, si se busca conocer el valor de la ración máxima semanal que se debería consumir de acuerdo con las concentraciones de Se para no mostrar efectos adversos (HQ=1.00), el consumo para una persona de 70 kg podría llegar hasta un caso hipotético de 1.5 kg en raya gavián y de hasta 875 g a la semana para la raya látigo sin tener un efecto adverso.

Tabla 7. Consumo semanal recomendado (g) de músculo de rayas de acuerdo con el peso de la población, considerando HQ= 1.00.

Peso (kg)	<i>R. steindachneri</i>		<i>H. dipterurus</i>	
	Hg	Se	Hg	Se
10	54	1.59x10 ³	32	0.88 x10 ³
20	108	3.18 x10 ³	64	1.75 x10 ³
30	162	4.77 x10 ³	95	2.63 x10 ³
40	215	6.36 x10 ³	127	3.50 x10 ³
50	269	7.96 x10 ³	159	4.38 x10 ³
60	323	9.55 x10 ³	191	5.25 x10 ³
70	377	11.14 x10 ³	223	6.13 x10 ³
80	431	12.73 x10 ³	255	7.00 x10 ³
90	485	14.32 x10 ³	286	7.88 x10 ³
100	538	15.91 x10 ³	318	8.75 x10 ³

8. DISCUSIÓN GENERAL

Las características biométricas de los elasmobranquios, tales como el tamaño, hábito alimenticio y la edad, suelen estar asociadas a una mayor acumulación de Hg (Branco *et al.*, 2004; Endo *et al.*, 2008; Gutiérrez-Mejía *et al.*, 2009; Endo *et al.*, 2015; Bergés-Tiznado *et al.*, 2015; Murillo-Cisneros *et al.*, 2018). Para el presente estudio las concentraciones de Hg encontradas tanto en la especie *R. steindachneri* como en *H. dipterurus* presentaron una correlación significativa positiva con el peso y el ancho de disco, indicando mayores concentraciones en los organismos de mayor tamaño (y mayor edad) y coincidiendo con lo encontrado anteriormente en elasmobranquios (García-Hernández *et al.* 2007; Gutiérrez-Mejía *et al.*, 2009; Escobar-Sánchez *et al.*, 2014; Bergés-Tiznado *et al.*, 2015; Endo *et al.*, 2015; Carballo, 2018; Murillo-Cisneros *et al.*, 2018; Lacerda-Moura *et al.*, 2020). La correlación entre organismos de mayor tamaño con una mayor acumulación de Hg se podría explicar por aspectos como el uso del hábitat, así como por los cambios ontogénicos en las especies (Bezerra *et al.*, 2019).

Siguiendo esta tendencia, donde mayores tamaños y edades presentan una mayor acumulación de este elemento, los especímenes pertenecientes a la especie *R. steindachneri* presentaron un promedio con una diferencia significativa de las concentraciones de Hg tanto en músculo como en hígado entre los organismos juveniles y adultos, siendo mayor la acumulación en adultos. En cuanto a *H. dipterurus*, ésta especie también presentó una mayor acumulación en organismos adultos, pero únicamente fue significativa ($p < 0.05$) en el hígado. De acuerdo con Gutiérrez-Mejía *et al.* (2009), esto se podría explicar porque las tasas metabólicas de los organismos adultos son menores que las tasas de los juveniles, por lo que les toma más tiempo metabolizar los metales, resultando en una mayor acumulación.

Por otro lado, la acumulación de Hg en músculo e hígado presentó una diferencia significativa entre las concentraciones promedio encontradas, siendo el hígado el que mostró una mayor acumulación en ambas especies. Es comúnmente aceptado

que los peces tienden a acumular una mayor concentración de contaminantes en el hígado (Ali *et al.*, 2019). Sin embargo, a pesar de que no se tiene aún una tendencia clara para los elasmobranchios (Ruelas-Inzunza *et al.*, 2013), estudios actuales señalan que estos organismos presentan hígados ricos en lípidos que resultan en una alta bioacumulación de compuestos lipofílicos como el MeHg (Bezerra *et al.*, 2019) y esto se ha confirmado en varios estudios en tiburones donde las mayores concentraciones fueron en hígado (Endo *et al.*, 2013, 2015).

En un estudio realizado en cuatro especies de rayas, Escobar-Sánchez y colaboradores (2014), encontraron en *R. steindachneri*, una mayor acumulación de Hg en músculo que en hígado. Sin embargo, no se encontró una tendencia clara en rayas, ya que la distribución en diferentes tejidos presentó variaciones para las cuatro especies analizadas. Por su parte para la especie *H. dipterus* (Ruelas-Inzunza *et al.*, 2013) se ha reportado una mayor acumulación en músculo que hígado, contrario a lo encontrado en este trabajo, donde las mayores concentraciones fueron en el hígado.

Esta mayor acumulación en el hígado en ambas rayas podría ser resultado de las funciones que este presenta, ya que es un órgano metabólicamente activo que tiende a concentrar los metales y metaloides para luego metabolizarlos y excretarlos (Storelli *et al.*, 2005). Las mayores concentraciones en hígado que en músculo, pueden sugerir reciente exposición al Hg, seguida por una acumulación en hígado o una unión fuerte de este a las proteínas presentes en el tejido hepático (Pethybridge *et al.*, 2010). Lo anterior pudiera estar ocurriendo por la inducción de metalotioneínas (Malins y Ostrander, 1991; Ali *et al.*, 2019), mismas que tienen un rol en la transferencia de metales y metaloides esenciales a enzimas participantes en funciones catalíticas y respiratorias y que actúan efectivamente en la detoxificación de metales cuando estos exceden las concentraciones necesarias para las funciones metabólicas (Páez-Osuna *et al.*, 2011).

El sexo por su parte, se ha reconocido como un factor que puede influir directamente en la acumulación de metales (Endo *et al.*, 2008; Pethybrigdge *et al.*, 2010; Murillo-Cisneros *et al.*, 2018). Sin embargo, para la especie *R. steindachneri*, aunque la concentración de Hg en músculo e hígado resultó ser mayor en machos, no se encontró una diferencia significativa entre sexos ($p > 0.05$), sugiriendo que tanto machos como hembras podrían estar alimentándose en la misma área (Escobar-Sánchez *et al.*, 2014).

Contrario a *R. steindachneri*, en los individuos analizados de *H. dipterurus* si se presentaron diferencias significativas entre la acumulación promedio de Hg en músculo de acuerdo con el sexo ($p < 0.05$), donde los machos presentaron una mayor concentración que las hembras. Esta diferencia entre machos y hembras se ha reportado en otros estudios en rayas y tiburones (Pethybridge *et al.*, 2010; Murillo-Cisneros *et al.*, 2018) y se atribuye a diversas razones, entre ellas, las diferencias en los requerimientos energéticos, las condiciones de maduración, las tasas de crecimiento y, la transferencia materna del metal a los embriones (Pethybridge *et al.*, 2010; Escobar-Sánchez *et al.*, 2011; Endo *et al.*, 2013; Escobar-Sánchez *et al.*, 2014).

El dimorfismo sexual se presenta comúnmente en los elasmobranquios, y específicamente en la especie *H. dipterurus*, las hembras alcanzan mayores tamaños que los machos (Smith *et al.*, 2007). A una misma edad las hembras tienen mayores tamaños que los machos. Para este estudio la edad fue determinada con base en el trabajo de Carmona-Sánchez (2017), donde los machos mostraron un máximo de edad de hasta 12 años, en comparación de los 7 años estimados para hembras. Esta diferencia entre edades pudiera indicar una diferencia de exposición, o sea, machos del mismo tamaño, pero con más edad que las hembras traen una historia de vida de mayor tiempo a contaminantes presentes en el medio, y que pudieron ser consumidos a través de la dieta a lo largo del tiempo (Pethybridge *et al.*, 2010; Endo *et al.*, 2013). Además, también hay un registro en esta especie, en el que se ha encontrado que existen diferencias entre la alimentación de las

hembras y los machos por requerimientos energéticos de reproducción, lo que podría contribuir también a las variaciones en las concentraciones obtenidas a través de la dieta (Restrepo-Gómez *et al.*, 2020; Pancaldi *et al.*, 2021).

Otra explicación que se ha propuesto para explicar las diferencias en la acumulación entre machos y hembras podría estar asociada a la transferencia materna de Hg a los embriones, que se ha observado ya en otros organismos como los tiburones y tortugas. Este propone ser un método de detoxificación en las hembras, ya que el MeHg puede atravesar las membranas placentarias pudiéndose acumular en embriones y resultando en menores concentraciones en hembras adultas que en machos (Páez-Osuna *et al.*, 2010; Escobar-Sánchez *et al.*, 2011; Murillo-Cisneros *et al.*, 2018). No obstante, en este estudio en específico únicamente se encuentran dos organismos adultos hembras, por lo que esto podría ser una limitante para la interpretación sobre las concentraciones encontradas.

El estudio del Hg en los organismos acuáticos suele proponerse en conjunto con el Se, debido a los posibles efectos de protección que presenta Se sobre Hg (Kaneko y Ralston, 2007). Existen varios mecanismos que podrían explicar este antagonismo, sin embargo, actualmente, uno de los mecanismos mayormente aceptados es la formación de complejos Se-Hg, donde se cree que ocurre la captura del Hg impidiendo el alcance de este a tejidos de importancia (Cabañero, 2005; Yang *et al.*, 2008; Sørmo *et al.*, 2011). Adicionalmente, también se ha encontrado que esta formación de complejos puede en realidad tratarse del secuestro de Se por Hg resultando en una deficiencia del Se e inhibiendo la síntesis de selenoenzimas que resultan importantes en algunas funciones de los organismos (Falnoga *et al.*, 2006; Sørmo *et al.*, 2011; Ralston, 2016). El estudio de estos elementos en conjunto propone no solamente la determinación de la concentración, sino también la consideración de las relaciones molares para asegurar que las concentraciones de Se sean suficientes para proteger contra los efectos del Hg y cumplir sus funciones en los organismos (Ralston *et al.*, 2007; Perterson *et al.*, 2009;

Sørmo *et al.*, 2011), por lo que en estudios más recientes se han considerado relaciones molares >5 para asegurar esto.

En este estudio las concentraciones de Se en ambas especies fueron mayores que las de Hg y estas presentaron diferencias significativas entre las concentraciones en músculo e hígado, siendo mayores en hígado. Este comportamiento podría ser debido a que se ha reconocido que el hígado y el riñón tienden a ser los órganos donde mayormente se concentra el Se, además que se conoce la secreción de algunas selenoproteínas en el hígado como la selenoproteína P y la glutatión peroxidasa, que participa activamente en procesos antioxidantes en el tejido hepático (ATSDR, 2015; Cabañero, 2005; Papp *et al.*, 2007).

En este estudio también se encontraron diferencias significativas entre las concentraciones de Se en el músculo respecto al sexo y al estado de madurez, pero únicamente para la especie *H. dipterurus*, siendo mayores las concentraciones de Se en machos y en organismos adultos. Las mayores concentraciones de Se en los machos pudieran estar asociadas a las diferencias previamente mencionadas que existen en la dieta entre los machos y las hembras y, asimismo, en esta especie también se han reportado ligeras diferencias en los niveles tróficos entre adultos y juveniles (Restrepo-Gómez *et al.*, 2020), lo que se podría asociar a un mayor consumo de organismos y por ende, un mayor aporte a través de la dieta tanto de Hg como de Se en los organismos adultos.

Las concentraciones de Se en hígado en *H. dipterurus* y las de Se en músculo en *R. steindachneri* presentaron una correlación significativa positiva con el ancho de disco y con el peso, indicando que a mayor tamaño del organismo mayor es la concentración de Se, lo cual no es un comportamiento típico de un elemento esencial. Sin embargo, existen estudios donde se ha demostrado que este elemento presenta biomagnificación incrementando sus concentraciones a través de la cadena trófica y por ende, incrementándose en los organismos a medida que estos van creciendo (Barwik y Maher, 2003; Bergés-Tiznado *et al.*, 2015), no obstante, se

requieren más estudios para poder afirmar esto, debido a que existen otros trabajos en los que se ha encontrado que el Se tiende a disminuir en la cadena trófica (Karimi *et al.*, 2013).

Al comparar las concentraciones de Hg encontradas en la especie *H. dipterurus* con lo reportado anteriormente para esta raya (Tabla 8), se ha encontrado que la mayor cantidad de estudios se han enfocado en el análisis del músculo. En estos estudios se reportan concentraciones 2 y hasta 12 veces mayores que la del presente estudio (García-Hernández *et al.*, 2007; Ruelas-Inzunza *et al.*, 2013), lo cual podría asociarse a los niveles de contaminación de los sitios de muestreo ya que esto es muy variable de acuerdo a la zona. Por esta razón se realizó una clasificación con base a estudios en donde se reportan fuentes y niveles de contaminación en organismos que habitan estas zonas, clasificando como nivel A a los sitios donde se han reportado niveles más altos de contaminación en los organismos y que se reconocen fuentes puntuales que podrían estar afectando a estos sitios; B como aquellos sitios donde la contaminación es moderada y C sitios que se encuentran cercanos a condiciones prístinas (Tabla 8 y 9).

Algunos de estos sitios podrían estar asociados a altos niveles de Hg por su cercanía con ciudades como Guaymas donde existe una alta actividad industrial, presencia de astilleros, así como la actividad hidrotermal que se reconoce como fuente de Hg y arsénico a la cuenca de este sitio (Páez-Osuna *et al.*, 2017) y por la presencia de actividad minera, sitios de agricultura y de ganadería en la zona sur del Golfo de California (García-Hernández *et al.*, 2007). Sin embargo, se presentan muchas variaciones entre los organismos pertenecientes a la misma familia (Tabla 8). Por ejemplo, organismos de la especie *Hypanus sabinus* en el sitio de Florida en el que se reconocen niveles altos de Hg presentan niveles de 0.16 mg kg^{-1} , valores menores a los reportados en el presente estudio en *H. dipterurus*. Esto indica que las comparaciones entre diferentes especies de rayas deben realizarse con precaución, por lo que lo mejor es simplemente comparar rayas de la misma especie. Respecto a las concentraciones encontradas en hígado, también se

mostraron variaciones entre los organismos de la misma familia e incluso entre los organismos de la misma especie estudiados en el Golfo de California (García-Hernández *et al.*, 2007), ya que estos mostraron niveles superiores e inferiores que los del presente estudio de acuerdo con la zona donde estas fueron capturadas.

Tabla 8. Concentraciones de Hg (en peso húmedo) en rayas de la familia Dasyatidae en diferentes regiones del mundo.

Tejido/especie	n	Nivel trófico	Hg mg kg ⁻¹	Se mg kg ⁻¹	Ubicación	Nivel de contaminación
MÚSCULO						
<i>Hypanus dipterus</i>	12	3.5	0.45±0.98	-	Golfo de California ¹	B
<i>H. dipterus</i>	6	3.5	0.76±2.4*	-	Golfo de California- Playa del Rey ²	B
<i>H. dipterus</i>	24	3.5	0.26±0.63*	-	Golfo de California El Choyudo ²	A
<i>H. longus</i>	1	3.5	0.01*	-	Golfo de California- Playa del Rey ²	B
<i>H. guttatus</i>	-	2.6	0.056	-	Brasil ³	B
<i>H. americanus</i>	-	3.5	0.3	-	Brasil ³	B
<i>Pteroplatytrygon violacea</i>	8	4.4	0.871	-	Golfo de Trieste, Italia ⁴	A
<i>Dasyatis pastinaca</i>	1	4.1	0.40	-	Golfo de Trieste, Italia ⁴	A
<i>H. sabinus</i>	35	3.5	0.16	-	Florida ⁵	A
<i>H. americanus</i>	3	3.5	0.17	-	Florida ⁵	A
<i>H. sabinus</i> Adultos	29	3.5	0.186 ± 0.06*	-	Florida ⁶	B
Juveniles			0.07±0.03*	-		
<i>H. dipterus</i>	30	3.5	0.22±0.04	0.40 ± 0.14	Teacapán⁷	A
HÍGADO						
<i>H. dipterus</i>	6	3.5	0.036±0.03	-	Golfo de California- Playa del Rey ²	B
<i>H. dipterus</i>	24	3.5	0.83±0.9	-	Golfo de California El Choyudo ²	B
<i>H. longus</i>	1	3.5	4.465	-	Golfo de California- Playa del Rey ²	B
<i>P. violacea</i>	8	4.4	0.752	-	Golfo de Trieste, Italia ⁴	A
<i>D. pastinaca</i>	1	4.1	0.238	-	Golfo de Trieste, Italia ⁴	A
<i>H. sabinus</i> Adultos	29	3.5	0.07±0.05*	-	Florida ⁶	B
juveniles			0.02±0.01*	-		
<i>H. dipterus</i>	30	3.5	0.37 ± 0.31	2.83 ± 1.09	Teacapán⁷	A

Concentraciones reportadas en peso húmedo. *Datos convertidos a peso húmedo con la humedad reportada en este estudio. ¹García Hernández *et al.* (2007); ²Ruelas-Inzunza *et al.* (2013); ³Lacerda-Moura *et al.* (2020); ⁴Horvat *et al.* (2014); ⁵Adams *et al.* (2003); ⁶Soulen *et al.* (2019); ⁷Este estudio. *Diferentes letras indican distintos grados de contaminación: A= Área contaminada, B= área moderadamente contaminada y C= área poco contaminada

Respecto a este estudio, en *R. steindachneri*, las concentraciones de Hg en músculo encontradas en el presente estudio, resultaron ser menores que las previamente reportadas en zonas adyacentes al Golfo de California, que podría deberse a los efluentes del delta del río Colorado por la presencia de la planta geotérmica Cerro Prieto, así como a desechos industriales y agrícolas. Asimismo, la acumulación de Hg fue menor que en *R. bonasus* para aguas australianas, sitio en el que se reconocen bajos niveles de elementos como Hg. Sin embargo, el reporte para esta especie corresponde únicamente a un organismo. Por el contrario, las concentraciones de la raya del presente estudio fueron mayores únicamente que lo reportado para una raya perteneciente a la misma familia en Brasil (Tabla 8). De igual manera, lo encontrado en el hígado en *R. steindachneri* fue similar a lo descrito previamente en estos mismos organismos adultos en el golfo de California (Gutiérrez-Mejía *et al.*, 2009).

Tabla 9. Concentraciones de Hg (en peso húmedo) en rayas de la familia Rhinopteridae en diferentes regiones del mundo

Tejido/especie	n	Nivel trófico	Hg mg kg ⁻¹	Se mg kg ⁻¹	Ubicación	*Nivel de contaminación
MUSCULO						
<i>R. steindachneri</i>	2	3.6	0.43 ± 0.28	-	Golfo de California ¹	B
<i>R. steindachneri</i>					Nortel del	
Juvenil	17	3.6	0.20±0.08	-	Golfo de	B
Adulto	17		0.41±0.11		California ²	
<i>R. steindachneri</i>	25	3.6	0.37± 0.25	-	Este del	B
					Golfo de	
					California ³	
<i>R. neglecta</i>	1	3.6	0.47	-	Australia ⁴	C
<i>R. bonasus</i>	-	3.2	0.01	-	Brasil ⁵	B
<i>R. steindachneri</i>	30	3.6	0.13 ± 0.11	0.22 ± 0.04	Novillero, Nayarit ⁶	B
HÍGADO						
<i>R. steindachneri</i>					Norte del	
Juvenil	17	3.6	0.13±0.14	-	Golfo de	B
Adulto	18		0.30±0.22		California ²	
<i>R. steindachneri</i>	25	3.6	0.17 ± 0.10	-	Este del	B
					Golfo de	
					California ³	
<i>R. steindachneri</i>	30	3.6	0.28 ± 0.13	1.48 ± 0.63	Novillero, Nayarit ⁶	B

Concentraciones reportadas en peso húmedo. ¹García-Hernández *et al.*, (2007); ²Gutiérrez-Mejía *et al.*, (2009); ³Escobar-Sánchez *et al.*, (2014); ⁴Cagnazzi *et al.*, (2019); ⁵Lacerda-Moura *et al.*, (2020); ⁶Este estudio. *Diferentes letras indican distintos grados de contaminación: A= Área contaminada, B= área moderadamente contaminada y C= área poco contaminada

Al comparar entre especies e incluso entre familias, se observan concentraciones de Hg mayores en la familia Dasyatidae que en la Rhinopteridae, coincidiendo con lo encontrado para este estudio en específico, donde la especie *R. steindachneri* presentó concentraciones de Hg menores que la raya *H. dipterurus*.

Respecto al Se, no se encontraron estudios específicos para rayas pertenecientes a estas familias, por lo que su estudio posterior es sugerido debido a la importancia que este metaloide tiene en los organismos, así como por su influencia sobre el Hg. El Se analizado en este estudio mostró diferencias significativas en la acumulación de este elemento entre especies tanto en músculo como en hígado, siendo nuevamente la especie *H. dipterurus* la que presenta concentraciones más altas en ambos tejidos.

Las diferencias encontradas entre la acumulación de metales en las especies podrían estar asociadas a diversos factores tanto ecológicos como biológicos, como las condiciones de los hábitats y hábitos de alimentación, diferencias en las tasas de los procesos fisiológicos como los de alimentación o de crecimiento, así como a la posición trófica (Storelli *et al.*, 2002; Storelli *et al.*, 2005; Escobar-Sánchez *et al.*, 2014; Murillo-Cisneros *et al.*, 2021).

Al comparar las edades entre los organismos estudiados, se encontró que, a pesar de que ambas especies tuvieron edades promedio similares, los organismos pertenecientes a la especie *H. dipterurus* alcanzaron mayores edades con un máximo de 12 años, mientras que para la especie *R. steindachneri* el máximo de edad fue de 7 años. Esto se pudiera asociar con un mayor tiempo de exposición a contaminantes presentes en el medio, principalmente consumidos a través de la dieta, debido a que se ha encontrado que los organismos de mayores edades tienden a acumular mayores concentraciones de Hg (Escobar-Sánchez *et al.*, 2011; Bergés-Tiznado *et al.*, 2015; Soulen *et al.*, 2019).

Por otra parte, a pesar de que para ambas especies se reportan niveles tróficos similares (Restrepo-Gómez *et al.*, 2018; Ramírez-Rodríguez, 2019), existen diferencias en la alimentación y el hábitat que pudieran estar asociadas con una mayor acumulación en una especie que la otra. La especie *R. steindachneri* es un organismo bentopelágico, por lo que la alimentación se basa tanto en organismos pertenecientes al fondo como ofiuros, crustáceos, cangrejos y moluscos, como en organismos presentes en la columna de agua, como algunos teleósteos (Navarro-González *et al.*, 2012; Ehemann *et al.*, 2019); mientras que *H. dipterurus* al ser un organismo bentónico, se alimenta principalmente de poliquetos, moluscos y bivalvos (Navarro-González *et al.*, 2012; Restrepo-Gómez *et al.*, 2020). Por lo tanto, esta última raya podría encontrarse mayormente expuesta a la ingesta de Hg a través de sus presas, debido a que se propone que los depredadores que se alimentan directamente de organismos bentónicos, se encuentran mayormente expuestos a tener altas concentraciones de este elemento ya que el sedimento es una parte importante en el ciclo del Hg, pues es donde ocurre la biotransformación de Hg elemental a MeHg (García-Hernández *et al.*, 2007).

Por otro lado, la migración que presentan los organismos también puede influir en las concentraciones encontradas para estos batoideos, ya que esto pudiera estar asociado con la disponibilidad de las presas con que se alimentan, o con el hábitat donde estos se desarrollan y alimentan (Le Croizier *et al.*, 2020; Restrepo-Gómez *et al.*, 2020). Para *R. steindachneri* se tienen registros de migraciones en grupos de entre 50 y 100 organismos por cambios en las temperaturas, con una tendencia a migrar hacia el norte en temporadas de verano y hacia el sur en temporadas de invierno (Schwartz, 1990; Bizarro *et al.*, 2007). La especie *H. dipterurus*, se cree que migra también por temperaturas, sin embargo, esto aún no se ha documentado suficientemente (Smith, 2005), por lo que se requiere una mayor investigación al respecto.

El sitio de captura de los organismos fue en la zona sur extrema de Sinaloa y la zona norte de Nayarit, sitios que han sido reconocidos previamente como una

posible fuente de Hg para el Golfo de California. Se ha encontrado que en esta zona se desarrollan actividades de agricultura, ganadería, minería, acuacultura, deforestación y construcción de presas, lo que pudiera influir en la acumulación de Hg en la biota (García-Hernández *et al.*, 2007; Ruelas-Inzunza *et al.*, 2013; Páez-Osuna *et al.*, 2017). Se han reportado concentraciones de este elemento en sedimento ubicados cerca del sitio de estudio, que pudieran influir en la disponibilidad de Hg en el agua; en el estero de Urías en Mazatlán los niveles de Hg fueron de 0.20-0.46 mg kg⁻¹ (Jara-Marini *et al.*, 2008), 0.1-0.27 mg kg⁻¹ (Ruiz-Fernández *et al.*, 2008) y 0.023-0.256 mg kg⁻¹ (Raygoza-Viera *et al.*, 2014), mayores a lo que se considera un sitio prístino o cercano a prístino (0.02-0.03 mg kg⁻¹, Ruiz-Fernández *et al.*, 2009; Raygoza-Viera *et al.*, 2014; Páez *et al.*, 2017).

Específicamente, en las zonas donde se da la captura de estos organismos, se conoce la presencia de minas como El Diablito, Mineral de Cucharas y El Colomo en el estado de Nayarit, con extracción de oro y plata y producciones de hasta 100 toneladas al día (SGM, 2020a). En la zona de Sinaloa, se encuentran minas como Silverstone Resource de México, Mina Dos Señores, Capprepa y Oro Gold de México S.A. de C.V. en los municipios de Concordia y Rosario, con producción de plata y oro (SGM, 2020b). Estos distritos mineros se encuentran dentro de la región hidrológica que desembocan al medio donde estos organismos habitan. Además, entre las anteriormente mencionadas, se conoce el colapso de una presa de jales en la mina “Dos Señores S.A. de C.V.” localizada en Concordia, Sinaloa, donde ocurrió la liberación de 10,000 toneladas de jales al arroyo las charcas que se conecta con el río Presidio en 2014 (Páez-Osuna *et al.*, 2017).

Asimismo, esta zona es ampliamente utilizada para la agricultura, acuacultura y ganadería. Sinaloa es uno de los mayores productores agrícolas, encontrándose en el primer lugar a nivel nacional en la producción de maíz, tomate, berenjena, pepino y garbanzo, así como el segundo lugar en la producción de chile verde, mango y ajonjolí (CODESIN, 2021). Específicamente, en la zona del sur de Sinaloa, se produce principalmente mango, sorgo forrajero y chile verde con una producción en

la zona de 1,642,170 toneladas. Adicionalmente la zona sur de Sinaloa cuenta también con alrededor de 52,911 hectáreas en producción pecuaria teniendo el 6.3% de la producción estatal y encontrándose en el quinto nivel nacional en la producción de ganado bovino (SIAP, 2019). En total los municipios correspondientes a Mazatlán, Concordia, Rosario y Escuinapa cuentan con alrededor de 321,280 hectáreas agropecuarias que se encuentra dentro de la región hidrológica RH11 Presidio-San Pedro que desemboca en la zona de captura de estos organismos, y asimismo cuenta con la presencia de granjas de cultivo de camarón que cubren un total de 2,089 ha, por lo que la alta actividad agrícola, pecuaria y acuícola podría asociarse con contaminación de Hg, como lo encontrado por Ruiz-Fernández y colaboradores (2009), donde el enriquecimiento de Hg en sedimento en el área colindante en Mazatlán se asoció con el desarrollo de la agricultura en la zona de estudio. Esto pudiera estar ocurriendo debido a que pesticidas, plaguicidas, fertilizantes o fungicidas utilizados en esta actividad tienen como parte de su composición Hg, como el caso del cloruro de Hg y compuestos de alquilmercurio que son utilizados como insecticidas y fungicidas, así como por la presencia de este elemento en lodos recuperados de plantas de tratamiento de aguas que son utilizados como fertilizantes (Dales, 1972; Boening, 2000; Ruelas Inzunza y Páez, 2005; Jara-Marini *et al.*, 2013a; Jara-Marini *et al.*, 2013b)

Otra posible fuente de Hg a esta zona es la planta termoeléctrica José Aceves Pozos localizada en Mazatlán, misma que se ha reconocido previamente como fuente de Hg por la presencia de este metal encontrada en sedimento en el estero de Urías (Ruiz-Fernández *et al.*, 2009), que comunica con el límite del sitio de captura de estos organismos. Se ha reconocido que las plantas termoeléctricas son una importante fuente de emisiones atmosféricas de Hg en México, el cual es uno de los principales contaminantes emitidos por la quema del combustóleo y el gas natural que son utilizados en estas plantas (Acosta-Ruiz y Powers, 2003; Zuk *et al.*, 2006). De igual manera esta zona cuenta con la presencia de industrias pesqueras y de procesamiento de pescados, actividades en los muelles, astilleros y desechos

domésticos, que se ha encontrado que incrementan los valores de Hg en el sitio (Ruelas-Inzunza *et al.*, 2011; Páez-Osuna *et al.*, 2017).

Por otra parte, a pesar de las diferencias entre organismos, ambas especies presentaron concentraciones mayores de Se sobre el Hg y las relaciones molares para la especie *H. dipterurus* fueron mayores que las de la *R. steindachneri*, sin embargo, no se presentaron diferencias significativas y ambas especies presentan suficiente Se para proteger contra los efectos de Hg y poder ser utilizado para las funciones de los organismos.

Como se mencionó anteriormente, la relación molar presente en los organismos resulta muy importante para entender los posibles efectos de protección del Se sobre el Hg y se ha propuesto que esta debe ser 1:1 o mayor para que se cumpla este antagonismo. Las relaciones molares Se:Hg de *R. steindachneri* e *H. dipterurus* en músculo e hígado fueron mayores a 1.00 en su totalidad con valores más altos en el hígado, donde estos valores fueron superiores a 5.00 sugiriendo un efecto de protección del Se sobre los efectos tóxicos del Hg (Kaneko y Ralston, 2007; Peterson *et al.*, 2009) y asegurando suficiente Se para cumplir con sus funciones en los organismos.

Este exceso de Se sobre Hg se ha documentado en un estudio de rayas (Murillo Cisneros, 2014), así como en otros animales marinos, incluyendo tiburones (Kaneko y Ralston, 2007; Escobar-Sánchez *et al.*, 2010; Nam *et al.*, 2011; Burger *et al.*, 2013; Pancaldi *et al.*, 2019). Se ha propuesto que los niveles de Hg en los organismos disminuye por su afinidad con el Se, que resulta ser superior que la afinidad que presenta con las moléculas que poseen grupos tiol (como las metalotioneínas y glutatión) permitiéndose así la formación de complejos Hg-Se que facilitan y ayudan a la excreción del Hg o una unión a algunas selenoproteínas o metalotioneínas que lo capturan o secuestran (Cabañero, 2006; Yang *et al.*, 2008; Sormo *et al.*, 2011), pero permitiendo que el exceso de Se sea usado para mantener sus funciones en los organismos (Sørmo *et al.*, 2011; Spiller *et al.*, 2018; Rodríguez-Gutiérrez *et al.*, 2020; Jinadasa *et al.*, 2021).

Por otro lado, las relaciones molares en ambas especies tanto en músculo como en hígado presentaron una correlación significativa negativa entre el peso y el ancho de disco, indicando que los organismos de mayor tamaño se ven menos protegidos por los efectos antagónicos del Se sobre el Hg, mostrando patrones similares a los encontrados en tiburones (Bergés-Tiznado *et al.*, 2015; Ruelas-Inzunza *et al.*, 2020); asimismo también se encontraron correlaciones negativas significativas con las concentraciones de Hg, indicando que mayores concentraciones de Hg llevan a una menor relación Se:Hg y por tanto a posibles efectos adversos de este sobre los organismos.

Por lo que se refiere al valor benéfico a la salud que aporta el Se respecto a los efectos tóxicos del Hg, los valores encontrados para ambas especies fueron en su totalidad superiores a 1.00, coincidiendo con lo encontrado previamente en estudios en peces y tiburones, donde se reportan niveles positivos de HBV_{Se} (Ruelas-Inzunza *et al.*, 2020; Vega-Sánchez *et al.*, 2020). De esta manera se puede predecir para ambas rayas, una protección contra el Hg y un aporte benéfico a la salud por Se para los consumidores.

De acuerdo con los valores obtenidos de los índices de riesgo y coeficiente de peligrosidad para Hg y Se, el riesgo se vería representado por las concentraciones de Hg únicamente, ya que los consumos respecto a Se podrían ser de hasta 875 g a la semana, lo que va muy por encima del consumo promedio de productos de la pesca en México. Por su parte, el consumo respecto a las concentraciones de Hg, podría ser para *R. steindachneri* de 77 g diarios (539 g semanales) para una persona de 100 kg, mientras que, para los estratos poblacionales de 10 kg, este debería ser menor a 7 g diarios (49 g semanales). Si se considera el peso promedio en México tendríamos que contemplar o recomendar un consumo diario promedio de 57.5 g (402 g semanales) para hombres y 52.8 g (370 g semanales) para mujeres. Para la raya *H. dipterus* los consumos respecto a Hg deberían ser menores a 45 g diarios (315 g semanales) para personas de 100 kg para que estos

no representen un riesgo, mientras que personas con pesos de 10 kg el consumo debería limitarse a 4 gramos diarios (28 g semanales).

Como alternativa para analizar el riesgo por consumo de músculo (filete) en ambas rayas y obtener el consumo máximo seguro semanal en la población mexicana se utilizó el PTI para el Hg establecido por la Organización mundial de la Salud (WHO, 2007), considerando los pesos promedio de mujer y hombre (68.7 y 74.8 kg respectivamente, CANAIVE, 2012) en México. De acuerdo con el peso promedio de las mujeres, el consumo semanal de la raya gavián podría ser de hasta 1.74 kg y 845 g a la semana para mujeres susceptibles (embarazadas y/o lactantes), mientras que para hombres el consumo semanal puede llegar a 1.90 kg. Respecto al consumo de la raya látigo se tendría que el consumo semanal en mujeres debería ser menor a 1.03 kg en mujeres y menor a 499 gramos para mujeres embarazadas o lactando, mientras que para hombres el consumo semanal debería ser menor a 1.12 kg.

Adicionalmente, de acuerdo con los valores obtenidos de la concentración de Hg en músculo, ningún organismo correspondiente a la especie *R. steindachneri* supera la Norma Oficial Mexicana (0.5 mg kg^{-1} en peso húmedo), mientras que para *H. dipterurus* únicamente dos organismos (6.7%) presentaron valores superiores a lo establecido por la Norma Oficial Mexicana (NOM-242-SSA-2009).

Por lo que se refiere al Se, al ser este un elemento esencial, existen valores recomendados para mantener los requerimientos de este en el cuerpo humano y actualmente estos indican un consumo diario de $15 \text{ } \mu\text{g día}^{-1}$ para niños, $70 \text{ } \mu\text{g día}^{-1}$ para adolescentes y adultos y $85 \text{ } \mu\text{g día}^{-1}$ para mujeres lactantes, con un consumo máximo tolerable de hasta $400 \text{ } \mu\text{g al día}$ (EFSA, 2014; NIH, 2019). De acuerdo con las concentraciones obtenidas para este estudio (0.22 mg kg^{-1}), el consumo diario de la especie *R. steindachneri* para cumplir los requerimientos de Se recomendados para adultos debería ser de 320 g diarios, mientras que para mujeres lactantes se requerirían 387 g diarios y para niños 68 g diarios. Por otro lado, la especie *H.*

dipterurus (con una concentración promedio de 0.40 mg kg^{-1} de Se) para cumplir los requerimientos de este elemento, el consumo debería ser de 175 g para adultos y de 212.5 g diarios para mujeres lactantes, mientras que para los niños sería suficiente con 37.5 g al día.

9. CONCLUSIONES

De acuerdo con los objetivos establecidos, la hipótesis planteada y los resultados de este estudio se concluye que:

- Las concentraciones de Hg en *R. steindachneri* fueron mayores en hígado ($0.28 \pm 0.13 \text{ mg kg}^{-1}$) que en músculo ($0.13 \pm 0.11 \text{ mg kg}^{-1}$) y las de Se presentaron el mismo patrón con mayores concentraciones en el hígado ($1.48 \pm 0.63 \text{ mg kg}^{-1}$) que músculo ($0.22 \pm 0.04 \text{ mg kg}^{-1}$).
- La especie *H. dipterurus* presentó concentraciones de Hg en hígado ($0.37 \pm 0.31 \text{ mg kg}^{-1}$) mayores que en músculo ($0.22 \pm 0.15 \text{ mg kg}^{-1}$) y también mayores concentraciones de Se en hígado ($2.83 \pm 1.09 \text{ mg kg}^{-1}$) que en músculo ($0.40 \pm 0.14 \text{ mg kg}^{-1}$).
- El Hg en músculo e hígado de ambas especies *R. steindachneri* y *H. dipterurus* presentaron correlaciones significativas positivas ($p < 0.05$) con el peso y el ancho de disco (talla), indicando que hay una tendencia a aumentar su acumulación en organismos al aumentar su tamaño o edad.
- Se presentaron diferencias significativas entre la acumulación de Hg y Se en ambas rayas *R. steindachneri* y *H. dipterurus* entre tejidos, siendo el hígado el que mostró las mayores concentraciones, lo cual podría estar asociado a las funciones del hígado, donde se concentran los metales para su posterior excreción y a la presencia de selenoproteínas en el hígado.
- Se encontraron diferencias significativas entre la acumulación de Hg y Se en músculo e hígado y, entre los organismos juveniles y adultos, en la especie *R. steindachneri* con mayores concentraciones en los individuos adultos que los juveniles, lo que podría estar asociado a menores tasas metabólicas en los organismos adultos que las de los juveniles.

- Se encontraron diferencias significativas entre la acumulación de Hg en hígado y Se en músculo entre juveniles y adultos en *H. dipterurus* con mayores concentraciones en los adultos que los juveniles, lo que se podría asociar a las diferencias en sus tasas metabólicas.
- El sexo no fue determinante para explicar la variabilidad en la concentración de Se. ni de Hg en *R. steindachneri*, lo que podría asociarse a organismos alimentándose en la misma zona y un metabolismo similar entre hembras y machos.
- Se encontraron diferencias en la acumulación de ambos elementos Hg y Se entre organismos machos y hembras en *H. dipterurus*, lo que podría asociarse a diferencias que existen en las dietas de los organismos, así como a diferencias metabólicas de estos, y a las diferentes edades asociadas con los organismos comparados.
- Se encontraron mayores concentraciones tanto de Hg como de Se en *H. dipterurus* que en *R. steindachneri*, lo que podría deberse a diferencias en las condiciones del hábitat que ocupan, el hábito de alimentación diferente, así como diferencias en el metabolismo.
- Las relaciones molares Se:Hg en ambas especies *R. steindachneri* y *H. dipterurus* fueron >1.00 tanto en músculo como en hígado, lo cual permite suponer que hay un efecto de protección de Se sobre el Hg, asimismo las relaciones molares mostraron una correlación significativa negativa con el peso y la Talla (AD), lo que indica que los organismos de mayor tamaño pueden verse más expuestos a los efectos de Hg.
- El valor del beneficio del Se (HBV_{Se}) con relación a los riesgos potenciales por consumo de Hg, presentó altos valores positivos para ambas especies, en

músculo, lo que sugiere que el consumo de estas especies podría traer beneficios de Se por su consumo.

- La principal fuente de Hg y Se en los organismos estudiados puede ser a través de su dieta, ya que existe una tendencia de estos elementos a bioacumularse en la cadena trófica en los organismos y se reconoce que esta es una de las principales vías de captura de metales y metaloides.
- Los índices de riesgo calculados con base en los niveles de Hg y Se no mostraron riesgos de sufrir efectos adversos para la salud humana por el consumo del filete de las rayas *R. steindachneri* y *H. dipterurus*. Respecto a los consumos semanales con base en los valores PTI, sugieren consumos respecto a Se que pueden llegar incluso a ser mayores a 1 kg sin presentar efectos adversos. Respecto a Hg, estos consumos se sugieren sean menores a 500 g para asegurar que no se presenten efectos adversos.
- Ninguna de las concentraciones en músculo encontradas en la especie *R. steindachneri* superó los límites máximos establecidos por las normativas nacionales e internacionales, mientras que en el 93% de los organismos pertenecientes a la especie *H. dipterurus* se encontraron valores inferiores a lo establecido por las normativas.

10. RECOMENDACIONES

Los estudios acerca de la toxicidad del Hg en peces son de vital importancia debido a que el consumo de estos puede tener repercusiones en la salud humana, por lo que un monitoreo constante de los niveles de este elemento en los organismos del presente estudio resulta conveniente debido a su importancia comercial y gran consumo en México. También, estos estudios son relevantes para coadyuvar a la conservación de especies en riesgo o/y amenazadas, o sea que son de importancia ecológica.

Por otro lado, existe una limitada cantidad de estudios que consideran a la relación molar Se:Hg, por lo que estudios del análisis de Hg deberían incluir el Se por su posible efecto antagónico. Así mismo se sugieren más análisis en estos organismos de otros elementos potencialmente tóxicos que no han sido estudiados en estas rayas y que pudieran provocar efectos adversos en los propios organismos y en la salud humana.

Se debe señalar también que en futuros estudios se consideren los contenidos estomacales, así como el análisis de los sedimentos y agua en el sitio de captura para un mayor entendimiento de la biodisponibilidad de elementos y su interacción peces-sedimentos-agua.

11. REFERENCIAS

- Acosta-Ruiz G, Powers B (2003). Preliminary atmospheric emissions inventory of mercury in Mexico. In 12th International Emission Inventory Conference Emission Inventories-Appling New Technologies. San Diego.
- Adams DH, McMichael RH, Henderson GE (2003) Mercury Levels in Marine and Estuarine Fishes of Florida 1989–2001. Florida Marine Research Institute Technical Report
- Ali H, Khan E, Ilahi I (2019) Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity and bioaccumulation. Journal of Chemistry, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>
- Ansari TM, Marr IL, Tariq N (2004) Heavy metals in marine pollution perspective – a mini review. Journal of Applied Sciences. 4:1–20. <https://doi.org/10.3923/jas.2004.1.20>
- ATSDR (2014) Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Selenium. <https://www.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=153&tid=28>.
Página consultada el 7 de mayo de 2020
- ATSDR (2015) Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Mercury. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=115&tid=24>.
Página consultada el 7 de mayo de 2020
- Badii MH, Landeros J, Valenzuela J, Rodríguez R, Ochoa Y, Cerna E, (2013) Patrones Reproductivos Reproductive Patterns. Daena: International Journal of Good Conscience, 8:55-63.
- Barwick M, Maher W (2003) Biotransference and biomagnification of selenium copper, cadmium, zinc, arsenic and lead in a temperate seagrass ecosystem from Lake Macquarie Estuary, NSW, Australia. Marine Environmental Research 56:471-502. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(03\)00028-X](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(03)00028-X)
- Bergés-Tiznado ME (2016) Arsénico, mercurio y selenio en pez vela (*Istiophorus platypterus*), dorado (*Coryphaena hippurus*) y tiburón martillo (*Sphyrna*

- lewinii*) en el sureste del Golfo de California: distribución, biomagnificación y riesgos a la salud. Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México
- Bergés-Tiznado ME, Márquez-Farías F, Lara-Mendoza RE, Torres-Rojas YE, Galván-Magaña F, Bojórquez-Leyva H, Páez-Osuna F (2015) Mercury and selenium in muscle and target organs of scalloped hammerhead sharks *Sphyrna lewini* of the SE Gulf of California: dietary intake, molar ratios, loads, and human health risks. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 69:440-452. <https://doi.org/10.1007/s00244-015-0226-8>
- Bezerra MF, Lacerda LD, Lai CT (2019) Trace metals and persistent organic pollutants contamination in batoids (Chondrichthyes: Batoidea): A systematic review. Environmental Pollution 248:684-695. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.02.070>
- Bizzarro JJ, Smith WD, Márquez-Farías JF, Hueter RE (2007) Artisanal fisheries and reproductive biology of the golden cownose ray, *Rhinoptera steindachneri* Evermann and Jenkins, 1891, in the northern Mexican Pacific. Fisheries Research 84:137-146. <https://doi.org/10.1016/j.fishres.2006.10.016>
- Boening, D. W. (2000). Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. Chemosphere, 40:1335-1351 [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(99\)00283-0](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(99)00283-0)
- Branco V, Canário J, Vale C, Raimundo J, Reis C (2004) Total and organic mercury concentrations in muscle tissue of the blue shark (*Prionace glauca* L. 1758) from the Northeast Atlantic. Marine Pollution Bulletin 49:854–874. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.09.002>
- Burger J, Jeitner C, Donio M, Pittfield T, Gochfeld M (2013) Mercury and selenium levels, and selenium: mercury molar ratios of brain, muscle and other tissues in bluefish (*Pomatomus saltatrix*) from New Jersey, USA. Science of the Total Environment 443:278-286. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.040>
- Cabañero AI (2005) Acumulación-interacción de especies de mercurio y selenio en tejidos animales: Desarrollo de nuevas metodologías de Análisis. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid.

- Cagnazzi D, Broadhurst MK, Reichelt-Brushett A (2019) Metal contamination among endangered, threatened and protected marine vertebrates off south-eastern Australia. *Ecological Indicators* 107:105658. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.105658>
- CANAIVE (2012) ¿Cuánto mide México? El tamaño sí importa. México: Cámara Nacional de la Industria del Vestido.
- Carballo LJ (2018) Concentración de mercurio total (THg) en hígado y músculo de *Hypanus americanus* (Hilderbrand y Schroender, 1928) capturada en las costas de Tamiahua Veracruz. Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias Biológicas y Agropecuarias, Universidad Veracruzana.
- Carmona-Sánchez A (2017) Edad y crecimiento de la raya diamante *Hypanus dipterurus* en la Bahía de La Paz, Baja California Sur, México. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Carrillo-Colín LD, Márquez-Farías F, Lara-Mendoza RE, Zamora-García OG (2021) Bayesian estimation of the age and growth of the golden cownose ray (*Rhinoptera steindachneri*) in the southern Gulf of California in Mexico. *Fishery Bulletin* 119:10-20. <https://doi.org/10.7755/FB.119.1.3>
- CODESIN (2020) Consejo para el Desarrollo Económico de Sinaloa. Agricultura en Sinaloa al 2020. <https://sinaloaennumeros.codesin.mx/wp-content/uploads/2021/06/Reporte-29-del-2021-de-Agricultura-en-sinaloa-2020.pdf>. Página consultada el 06 de diciembre de 2021
- CONAPESCA (2018) Anuario Estadístico de Acuicultura y pesca. https://www.conapesca.gob.mx/work/sites/cona/dgppe/2018/ANUARIO_2018.pdf Página consultada el 21 de mayo de 2018
- Dales LG (1972). The neurotoxicity of alkyl mercury compounds. *The American Journal of Medicine* 53:219-232 [https://doi.org/10.1016/0002-9343\(72\)90131-3](https://doi.org/10.1016/0002-9343(72)90131-3)
- EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA) (2014) Scientific Opinion on Dietary Reference Values for selenium. *EFSA Journal* 12,3846 <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2014.3846>

- Ehemann NR, Abitia-Cardenas LA, Navia AF, Mejía-Falla PA, Cruz-Escalona VH (2019) Zeros as a result in diet studies, is this really bad? *Rhinoptera steindachneri* as a case study. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom 1-6. <https://doi.org/10.1017/S0025315419000511>
- Endo T, Hisamichi Y, Haraguchi K, Kato, Y, Ohta C, Koga N (2008) Hg, Zn and Cu levels in the muscle and liver of tiger sharks (*Galeocerdo cuvier*) from the coast of Ishigaki Island, Japan: relationship between metal concentrations and body length. Marine Pollution Bulletin 56:1774-1780. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.06.003>
- Endo T, Hisamichi Y, Kimura O, Ogasawara H, Ohta C, Koga N, Yoshihisa, K, Haraguchi, K (2013) Levels of mercury in muscle and liver of star-spotted dogfish (*Mustelus manazo*) from the northern region of Japan: a comparison with spiny dogfish (*Squalus acanthias*). Archives of Environmental Contamination and Toxicology 64:467-474. <https://doi.org/10.1007/s00244-012-9858-0>
- Endo T, Kimura O, Ogasawara H, Ohta C, Koga N, Kato Y, Haraguchi K (2015) Mercury, cadmium, zinc and copper concentrations and stable isotope ratios of carbon and nitrogen in tiger sharks (*Galeocerdo cuvier*) culled off Ishigaki Island, Japan. Ecological Indicators 55:86-93. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.03.008>
- EPA (2017) Integrated Risk Information System https://iris.epa.gov/ChemicalLanding/&substance_nmbr=73; https://iris.epa.gov/ChemicalLanding/&substance_nmbr=472 Página consultada el 20 de febrero de 2021.
- EPA (2021) Reference Dose (RfD): Description and Use in Health Risk Assessments. <https://www.epa.gov/iris/reference-dose-rfd-description-and-use-health-risk-assessments> Página consultada el 16 de febrero de 2022.
- Escobar-Sánchez O, Galván-Magaña F, Rosíles-Martínez R. (2011) Biomagnification of mercury and selenium in blue shark *Prionace glauca* from the Pacific Ocean off Mexico. Biological Trace Element Research 144:550-559. <https://doi.org/10.1007/s12011-011-9040-y>

- Escobar-Sánchez O, Ruelas-Inzunza J, Patrón-Gómez JC, Corro-Espinosa D (2014) Mercury levels in myliobatid stingrays (Batoidea) from the Gulf of California: tissue distribution and health risk assessment. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186:1931-1937. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3506-7>
- Falnoga I, Tušek-Žnidarič M, Stegnar P (2006) The influence of long-term mercury exposure on selenium availability in tissues: an evaluation of data. *Biometals* 19:283-294. <https://doi.org/10.1007/s10534-005-8642-2>
- FAO (2018) Fishery and aquaculture Statistics 2018. Yearbook https://www.fao.org/fishery/static/Yearbook/YB2018_USBcard/booklet/web_C_B1213T.pdf Página consultada el 10 de octubre de 2021
- Fischer W, Krupp F, Schneider W, Sommer C, Carpenter K.E., Niem VH (1995) Guía FAO para la identificación de especies para los fines de la pesca. Pacífico Centro-Oriental. Roma
- Froese R, Pauly D (2021a) Fish base. *Hypanus dipterurus*. <https://www.fishbase.se/Summary/SpeciesSummary.php?id=2573&lang=spanish> Página consultada el 15 de mayo de 2021
- Froese R, Pauly D (2021b) Fish base. *Rhinoptera steindachneri*. <https://www.fishbase.se/summary/Rhinoptera-steindachneri.html> Página consultada el 15 de mayo de 2021
- García-Hernández J, Cadena-Cárdenas L, Betancourt-Lozano M, García-de-la-Parra LM, García-Rico L, Márquez-Farías F (2007) Total mercury content found in edible tissues of top predator fish from the Gulf of California Mexico. *Toxicological and Environmental Chemistry* 89:507–522. <https://doi.org/10.1080/02772240601165594>
- Godínez-Padilla CJ, Castillo-Geniz JL (2016) Distribución y abundancia de elasmobranchios capturados por la flota comercial escamero de mediana altura de San Felipe, Baja California, México. *Ciencia Pesquera* 24:27-44
- González-Estecha M, Bodas-Pinedo A, Rubio-Herrera MÁ, Martell-Claros N, Trasobares-Iglesias EM, Ordóñez-Iriarte JM, Guillén-Pérez JJ, Herráiz-Martínez MÁ, García-Donaire JA, Farré-Rovira R, Calvo-Manuel E, Martínez-

- Álvarez JR, Llorente-Ballesteros MT, Sáinz-Martín M, Martínez-Astorquiza T, Martínez-García MJ, Bretón Lesmes I, Cuadrado-Cenzual MÁ, Prieto-Menchero S, Gallardo-Pino C, Moreno-Rojas R, Bermejo-Barrera P, Torres-Moreno M, Arroyo-Fernández M, Calle-Pascual A. (2014) The effects of methylmercury on health in children and adults; national and international studies. *Nutricion hospitalaria* 30:989-1007.
<https://doi.org/10.3305/nh.2014.30.5.7728>
- Gutiérrez-Mejía E, Lares ML, Sosa-Nishizaki O (2009) Mercury and arsenic in muscle and liver of the golden Cownose ray, *Rhinoptera steindachneri*, Evermann and Jenkins, 1891, from the upper Gulf of California, México. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 83:230–234.
<https://doi.org/10.1007/s00128-009-9730-8>
- Hamilton SJ (2004) Review of selenium toxicity in the aquatic food web. *Science of the Total Environment* 326:1-31.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.01.019>
- Hamlett WC, Koob TJ (1999) Female reproductive system. En: Hamlett, W.C. (Ed.) *Sharks, Skates, and Rays*. The Johns Hopkins University Press, Baltimore, MD, pp. 398–443.
- Harmon MS (2008) Anthropogenic Mercury Pollution in Aquatic Systems: A Review of Environmental Fate and Human Health Risks. En Sánchez M.L. (ed) *Causes and Effects of Heavy Metal Pollution* New York, pp. 173-200
- Heinicke MP, Naylor GJP, Hedges SB (2009). Cartilaginous fishes (Chondrichthyes) En: Hedges SB, Kumar S (eds.) *The timetree of life*. OUP Oxford.
- Horvat M, Degenek N, Lipej L, Tratnik JS, Faganeli J (2014) Trophic transfer and accumulation of mercury in ray species in coastal waters affected by historic mercury mining (Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). *Environmental Science and Pollution Research*, 21:4163-4176.
<https://doi.org/10.1007/s11356-013-2262-0>
- INAFED (2005) *Enciclopedia de Los Municipios y Delegaciones de México* Estado de Nayarit.

<http://www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia/EMM18nayarit/municipios/18016a.html> Página consultada el 8 de mayo de 2021.

- Janz DM (2011) Selenium En: Wood CM, Farrell AP, Brauner CJ, Homeostasis and Toxicology of Essential Metals, Fish Physiology volume 31 pp 327-374. [https://doi.org/10.1016/S1546-5098\(11\)31007-2](https://doi.org/10.1016/S1546-5098(11)31007-2)
- Jara-Marini ME, Tapia-Alcaraz JN, Dumer-Gutiérrez JA, García-Rico L, García-Hernández J, Páez-Osuna F (2013a) Comparative bioaccumulation of trace metals using six filter feeder organisms in a coastal lagoon ecosystem (of the central-east Gulf of California). Environmental monitoring and assessment, 185:1071-1085. <https://doi.org/10.1007/s10661-012-2615-z>
- Jara-Marini ME Tapia-Alcaraz JN, Dumer-Gutiérrez JA, García-Rico L, García-Hernández J, Páez-Osuna F (2013b) Distribution and accumulation of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in the surface sediments of El Tobarí Lagoon, central-East Gulf of California: An ecosystem associated with agriculture and aquaculture activities. Journal of Environmental Science and Health 48:1842-1851. <https://doi.org/10.1080/10934529.2013.823341>
- Jinadasa BKKK, Jayasinghe GDTM, Pohl P, Fowler SW (2021) Mitigating the impact of mercury contaminants in fish and other seafood—A review. Marine Pollution Bulletin, 171, 112710. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112710>
- Kaneko JJ, Ralston NV (2007) Selenium and mercury in pelagic fish in the central north Pacific near Hawaii. Biological trace element research 119:242-254. <https://doi.org/10.1007/s12011-007-8004-8>
- Karimi R, Frisk M, Fisher NS (2013) Contrasting food web factor and body size relationships with Hg and Se concentrations in marine biota. PLOS ONE, 8, e74695. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0074695>
- Khan MA, Wang F (2009) Mercury-selenium compounds and their toxicological significance: toward a molecular understanding of the mercury-selenium antagonism. Environmental Toxicology and Chemistry, 28:1567-1577. <https://doi.org/10.1897/08-375.1>

- Kidd K, Batchelar K (2011) Mercury En: Wood CM, Farrell AP, Brauner CJ (eds.) Homeostasis and Toxicology of Non-Essential Metals, Fish Physiology volume 31 pp 327-374. [https://doi.org/10.1016/s1546-5098\(11\)31027-8](https://doi.org/10.1016/s1546-5098(11)31027-8)
- Lacerda-Moura V, Nunes-Rabelo J, Fernandes-Bezerra M, Batista da Silva G, Vieira-Faria V, Rezende CE, Rodrigues-Bastos W, Dudre de Lacerda L (2020) Ecological and biological factors associated to mercury accumulation in batoids (Chondrichthyes: Batoidea) from northeastern Brazil. Marine Pollution Bulletin 161, 111761. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111761>
- Lara-Mendoza RE, Zamora-García OG, Márquez-Farías JF (2016) Elasmobranchios capturados en la pesquería escamero de arrastre del centro-oriente del Golfo de California, México. Ciencias Pesqueras, 24:145-151.
- Lara A, Galván-Magaña F, Elorriaga-Verplancken F, Marmolejo-Rodríguez AJ, Gonzalez-Armas R, Arreola-Mendoza L, Sujitha SB, Jonathan MP (2020) Bioaccumulation and trophic transfer of potentially toxic elements in the pelagic thresher shark *Alopias pelagicus* in Baja California Sur, Mexico. Marine Pollution Bulletin, 156:111192. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111192>
- Last P, Naylor G, Séret B, White W, de Carvalho M, Stehmann M (2016). Stingrays, family Dasyatidae En: Last PR, Manjaji-Matsumoto BM, Naylor GJP, White WT (ed) Rays of the World. CSIRO, Australia, pp 1054-1249
- Le Croizier G, Lorrain A, Sonke JE, Hoyos-Padilla EM, Galván-Magaña F, Santana-Morales, Aquino-Baleytó M, Becerril-García E, Muntaner-López G, Ketchum J, Block B, Carlisle A, Horgesen S, Besnard L, Jung A, Schaal G, O, Point D (2020) The twilight zone as a major foraging habitat and mercury source for the great white shark. Environmental Science & Technology 54:15872-15882. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05621>
- Malins DC, Ostrander GK (1991) Perspectives in aquatic toxicology. Annual Review of Pharmacology and Toxicology 31:371-399.

- Mansouri B, Baramaki R (2011) Influence of water hardness and pH on acute toxicity of Hg on fresh water fish *Capoeta fusca*. *World Journal of Fish and Marine Sciences*, 3:132-6.
- Márquez-Farías JF (2002) The artisanal ray fishery in the Gulf of California: Development, fisheries research, and management issues. IUCN Shark Specialist Group. *Shark News*, 14, 1-5.
- Márquez-Farías JF, Blanco-Parra MP (2006) Rayas. En: Arreguin-Sánchez F, Beléndez-Moreno L, Méndez-Gómez-Humarán I, Solana-Sansores R, Rangel Dávalos C (Eds.) *Sustentabilidad y Pesca Responsable en México, Evaluación y Manejo*. Instituto Nacional de la Pesca. México, pp 303-319.
- McEachran JD, G. Notarbartolo di Sciara, (1995). *Rhinopteridae. Gavilanes*. En Fischer W, Krupp F, Schneider W, Sommer C, Carpenter KE and Niem V (eds.) *Guía FAO para Identificación de Especies para los Fines de la Pesca. Pacífico Centro-Oriental*. 3 Vols. FAO, Rome, pp 782-783.
- Murillo-Cisneros DA (2014) Bioacumulación de mercurio, selenio y cadmio en rayas del alto golfo de California y costa occidental de Baja California Sur. Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional
- Murillo-Cisneros DA, O'Hara TM, Castellini JM, Sánchez-González A, Elorriaga-Verplancken FR, Marmolejo-Rodríguez AJ, Galván-Magaña F (2018) Mercury concentrations in three ray species from the Pacific coast of Baja California Sur, Mexico: Variations by tissue type, sex and length. *Marine Pollution Bulletin* 126:77–85 <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.10.060>
- Murillo-Cisneros DA, Zenteno-Savín T, Harley J, Cyr A, Hernández-Almaraz P, Gaxiola-Robles R, Galván-Magaña F, O'Hara TM (2021) Mercury concentrations in Baja California Sur fish: Dietary exposure assessment. *Chemosphere* 267, 129233. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129233>
- Nam DH, Adams DH, Reyier EA, Basu N (2011) Mercury and selenium levels in lemon sharks (*Negaprion brevirostris*) in relation to a harmful red tide event. *Environmental Monitoring and Assessment*, 176:549-559 <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1603-4>

- Navarro-González JA, Bohórquez-Herrera J, Navia-Lopez AF, Cruz-Escalona VH (2012) Diet composition of batoids on the continental shelf off Nayarit and Sinaloa, Mexico. *Ciencias Marinas* 38:347-362 <https://doi.org/10.7773/CM.V38I2.1999>
- Navia AF, Mejía-Falla PA, Giraldo A (2007) Feeding ecology of elasmobranch fishes in coastal waters of the Colombian Eastern Tropical Pacific. *BMC Ecology* 7:1-10 <https://doi.org/10.1186/1472-6785-7-8>
- Nelson JS (2006) *Fishes of the world*. 4th ed. WILEY, New Jersey.
- Newman C, Unger M (2003) *Fundamentals of Ecotoxicology*. Second edition. CRC Press. E.U.A.
- NIH (2019) National Institute of Health. Selenium <https://ods.od.nih.gov/factsheets/Selenium-HealthProfessional/> Página consultada el 20 de septiembre de 2021.
- Nogueira CW, Rocha JB (2011) Toxicology and pharmacology of selenium: emphasis on synthetic organoselenium compounds. *Archives of Toxicology*, 85:1313-1359. <https://doi.org/10.1007/s00204-011-0720-3>
- NOM (2009) Norma Oficial Mexicana NOM-242-SSA-2009, Productos y servicios. Productos de la pesca frescos, refrigerados, congelados y procesados. Especificaciones sanitarias y métodos de prueba.
- NRCC (2014) DOLT-5 Dogfish liver Certified Reference Material for Trace Metals and other Constituents, Ottawa: National Research Council Canada, Conseil National de Recherches Canada. <https://nrc-digital-repository.canada.ca/eng/view/object/?id=78bfab6b-21cf-4733-a871-cac430f711f5>
- Páez-Osuna F, Álvarez-Borrego S, Ruiz-Fernández AC, García-Hernández J, Jara-Marini ME, Bergés-Tiznado ME, Piñón-Gimate A, Alonso-Rodríguez R, Soto-Jiménez MF, Frías-Espéricueta MG, Ruelas-Inzunza JR, Green-Ruiz CR, Osuna-Martínez CC, Sánchez-Cabeza JA (2017) Environmental status of the Gulf of California: a pollution review. *Earth-Science Reviews*, 166:181-205. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.01.014>

- Páez-Osuna F, Calderón-Campuzano MF, Soto-Jiménez MF, Ruelas-Inzunza J, (2010) Lead in blood and eggs of the sea turtle *Lepidochelys olivacea* from the Eastern Pacific: concentration, isotopic composition and maternal transfer. *Marine Pollution Bulletin* 60, 433-439.
- Páez-Osuna F, Frías-Espericueta MG, Ruelas-Inzunza JR, Soto-Jiménez MF (2011) Fundamentos sobre la respuesta, bioacumulación y transferencia trófica de metales. En: Páez-Osuna F (ed.) *Metales en Camarón de Cultivo y Silvestre: Importancia, Efectos y Transferencia Trófica*. México pp 55-98.
- Páez-Osuna F, Ramírez-Résendiz G, Ruiz-Fernández AC, Soto-Jiménez MF, (2007). *La contaminación por nitrógeno y fósforo en Sinaloa: flujos, fuentes, efectos y opciones de manejo*. Mazatlán, México
- Pancaldi F, Galván-Magaña F, González-Armas R, Soto-Jimenez MF, Whitehead DA, O'Hara T, Marmolejo-Rodríguez AJ, Vázquez-Haikin A, Páez-Osuna F (2019) Mercury and selenium in the filter-feeding whale shark (*Rhincodon typus*) from two areas of the Gulf of California, Mexico. *Marine Pollution Bulletin*, 146:955-961 <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.017>
- Pancaldi F, Páez-Osuna F, Marmolejo-Rodríguez AJ, Whitehead DA, González-Armas R, Soto-Jiménez M.F, O'Hara T, Vazqu ez-Haikin A, Galv an-Maga a F,(2021) Variation of essential and non-essential trace elements in whale shark epidermis associated to two different feeding areas of the Gulf of California. *Environmental Science and Pollution Research* 28, 36803-36816.
- Papp LV, Lu J, Holmgren A, Khanna KK (2007) From selenium to selenoproteins: synthesis, identity, and their role in human health. *Antioxidants & Redox Signaling* 9:775–806. <https://doi.org/10.1089/ars.2007.1528>
- Pařizek J, Oř adalov a I (1967). The protective effect of small amounts of selenite in sublimate intoxication. *Experientia* 23:142-143. <https://doi.org/10.1007/BF02135970>
- Parry GD, (1981). The meanings of r-and K-selection. *Oecologia*, 48: 260-264. <https://doi.org/10.1007/BF00347974>
- Peterson S, Ralston N, Pec D, Van-Sickle, Robertson J, Spate V, Morris J (2009) How might selenium moderate the toxic effects of mercury in stream fish of

- the western U.S. *Environmental Science and Technology* 43:3919 - 3925.
<https://doi.org/10.1021/es803203g>
- Pethybridge H, Cossa D, Butler EC (2010) Mercury in 16 demersal sharks from southeast Australia: biotic and abiotic sources of variation and consumer health implications. *Marine Environmental Research* 69:18-26.
<https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2009.07.006>
- Plessi M, Bertelli D, Monzani A (2001) Mercury and selenium content in selected seafood. *Journal of Food Composition and Analysis* 14:461-467.
<https://doi.org/10.1006/jfca.2001.1003>
- Pollom R, Avalos C, Bizzarro J, Burgos-Vázquez MI, Cevallos A, Espinoza M, González A, Herman, K, Mejía-Falla PA, Morales-Saldaña JM, Navia AF, Pérez Jiménez JC, Sosa-Nishizaki O, Velez-Zuazo X (2020) *Rhinoptera steindachneri*. The IUCN Red List of Threatened Species 2020.
<https://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2020-3.RLTS.T60130A124442442.en>
Página consultada el 16 de marzo de 2020.
- Poulin J, Gibb H (2013) Mercurio: Evaluación de la carga de morbilidad ambiental a nivel nacional y local. Editora, Prüss-Üstün A. Organización Mundial de la Salud, Ginebra. (OMS, Serie Carga de Morbilidad Ambiental, n.º 16)
<https://apps.who.int/iris/handle/10665/78130> Página consultada el 12 de octubre de 2020
- Ralston NV, Blackwell JL, Raymond LJ (2007) Importance of molar ratios in selenium-dependent protection against methylmercury toxicity. *Biological Trace Element Research*, 119:255-268 <https://doi.org/10.1007/s12011-007-8005-7>
- Ralston NV, Ralston CR, Raymond LJ (2016) Selenium health benefit values: updated criteria for mercury risk assessments. *Biological Trace Element Research* 171:262-269. <https://doi.org/10.1007/s12011-015-0516-z>
- Ralston NV, Raymond LJ (2010) Dietary selenium's protective effects against methylmercury toxicity. *Toxicology* 278:112-123
<https://doi.org/10.1016/j.tox.2010.06.004>

- Ramírez-Rodríguez M (2019) Comparación de la dieta de tres especies de rayas capturadas incidentalmente en arrastres de camarón en Sinaloa y norte de Nayarit. Tesis de maestría, Universidad Veracruzana.
- Rayman MP (2000) The importance of Selenium to human health. *Lancet* 356:233-241 [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(00\)02490-9](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(00)02490-9)
- Rayman MP (2012) Selenium and human health. *Lancet* 379:1256–1268. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(11\)61452-9](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(11)61452-9)
- Raymond LJ, Ralston, NV (2009) Selenium's importance in regulatory issues regarding mercury. *Fuel Processing Technology*, 90:1333-1338 <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.07.012>
- Restrepo-Gómez DC, Cruz-Escalona VH, Peterson MS, Mejía-Falla PA, Navia AF (2020) Effects of age, maturity stage, sex and seasonality on the feeding strategies of the diamond stingray (*Hypanus dipterurus*) in the southern Gulf of California. *Marine and Freshwater Research* 72:469-480 <https://doi.org/10.1071/MF20165>
- Rodríguez-Gutiérrez J, Galván-Magaña F, Jacobo-Estrada T, Arreola-Mendoza L, Sujitha SB, Jonathan MP (2020) Mercury–selenium concentrations in silky sharks (*Carcharhinus falciformis*) and their toxicological concerns in the southern Mexican Pacific. *Marine Pollution Bulletin* 153 <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111011>
- Rodríguez-Preciado A (2004) Análisis comparativo de la concentración de mercurio en el tejido muscular de la lisa *Mugil curema*, (Valenciennes, 1836) de los esteros Urías y Teacapan, Sinaloa, México. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Nayarit.
- Ruelas-Inzunza J, Amezcua F, Coiraton C, Páez-Osuna F (2020) Cadmium, mercury, and selenium in muscle of the scalloped hammerhead *Sphyrna lewini* from the tropical Eastern Pacific: Variation with age, molar ratios and human health risk. *Chemosphere* 242 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125180>
- Ruelas-Inzunza J, Escobar-Sánchez O, Patrón-Gómez J, Moreno-Sánchez XG, Murillo-Olmeda A, Spanopoulos-Hernández M, Corro-Espinosa D

- (2013) Mercury in muscle and liver of ten ray species from Northwest Mexico. *Marine Pollution Bulletin*, 77:434–436
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.09.010>
- Ruelas-Inzunza JR, Páez-Osuna F (2005) Mercury in Fish and Shark Tissues from Two Coastal Lagoons in the Gulf of California, Mexico 74:294-300 <https://doi.org/10.1007/s00128-004-0583-x>
- Ruiz-Fernández AC, Frignani M, Hillaire-Marcel C, Ghaleb B, Arvizu MD, Raygoza-Viera JR, Páez-Osuna F (2009) Trace metals (Cd, Cu, Hg, and Pb) accumulation recorded in the intertidal mudflat sediments of three coastal lagoons in the Gulf of California, Mexico. *Estuaries and Coasts*, 32:551-564
<https://doi.org/10.1007/s12237-009-9150-3>
- Saldaña-Ruiz LE, Sosa-Nishizaki O, Ramírez-Mendoza Z, Pérez-Miranda MA, Rocha-González FI, del Carmen Rodríguez-Medrano M (2016) Reconstrucción de capturas por especie de la pesca artesanal de rayas del Golfo de California, 1997-2014. *Ciencia Pesquera* 24:81-96.
- Schwartz FJ (1990) Mass migratory congregations and movements of several species of cownose rays, genus *Rhinoptera*: A world-wide review. *Journal of the Elisha Mitchell Scientific Society* 106:10-13.
- SGM (2020a) Servicio Geológico Mexicano. Panorama Minero del Estado de Sinaloa. Subsecretaría de minería. <http://www.sgm.gob.mx/pdfs/SINALOA.pdf> Página consultada el 10 de octubre de 2021
- SGM (2020b) Servicio Geológico Mexicano. Panorama Minero del Estado de Nayarit. Subsecretaría de minería. <http://www.sgm.gob.mx/pdfs/NAYARIT.pdf> Página consultada el 10 de octubre de 2021.
- Sharma RK, Agrawal M (2005) Biological effects of heavy metals: an overview. *Journal of environmental Biology*, 26:301-313.
- SIAP (2019) Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. Ganadería. <https://www.gob.mx/siap/acciones-y-programas/produccion-pecuaria> Página consultada el 10 de octubre de 2021

- Silva-Garay L, Pacheco AS, Vélez-Zuazo X (2018) First assessment of the diet composition and trophic level of an assemblage of poorly known chondrichthyans off the central coast of Peru. *Environmental Biology of Fishes* 101:1525-1536 <https://doi.org/10.1007/s10641-018-0797-0>
- Smith WD (2005) Life history aspects and population dynamics of a commercially exploited stingray, *Dasyatis dipterura*. Tesis de maestría. San Francisco State University.
- Smith WD, Cailliet GM, Cortés E (2008) Demography and elasticity of the diamond stingray, *Dasyatis dipterura*: parameter uncertainty and resilience to fishing pressure. *Marine and Freshwater Research* 59:575-586 <https://doi.org/10.1071/MF07020>
- Smith WD, Cailliet GM, Melendez EM (2007) Maturity and growth characteristics of a commercially exploited stingray, *Dasyatis dipterura*. *Marine and Freshwater Research* 58:54-66 <https://doi.org/10.1071/MF06083>
- Sørmo EG, Ciesielski TM, Øverjordet IB, Lierhagen S, Eggen GS, Berg T, Jenssen BM (2011) Selenium moderates mercury toxicity in free-ranging freshwater fish. *Environmental Science & Technology* 45:6561-6566 <https://doi.org/10.1021/es200478b>
- Soulen BK, Adams DH, Roberts AP (2019) Mercury accumulation, speciation, and temporal trends in Atlantic Stingrays (*Hypanus sabinus*). *Ecotoxicology* 28:251-260 <https://doi.org/10.1007/s10646-018-02014-w>
- Spiller HA (2018) Rethinking mercury: the role of selenium in the pathophysiology of mercury toxicity. *Clinical Toxicology* 56:313-326 <https://doi.org/10.1080/15563650.2017.1400555>
- Storelli MM, Giacomini-Stuffler R, Marcotrigiano GO (2002) Total and methylmercury residues in cartilaginous fish from Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin* 44:1354-1358 [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00223-0](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00223-0)
- Storelli MM, Giacomini-Stuffler R, Storelli A, Marcotrigiano GO (2005) Accumulation of mercury, cadmium, lead and arsenic in swordfish and bluefin

- tuna from the Mediterranean Sea: a comparative study. *Marine Pollution Bulletin* 50:1004-1007 <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.06.041>
- Svobodová Z, Lloyd R, Máchová J, Vyrusová B (1993) *Water Quality and fish health*. FAO Roma.
- Vega-Sánchez B, Ortega-García S, Ruelas-Inzunza J, Frías-Espericueta M, Escobar-Sánchez O, Jara-Marini M (2020) Selenium and mercury in dolphinfish (*Coryphaena hippurus*) from the Gulf of California: inter-annual variations and selenium health benefit value. *Environmental Science and Pollution Research* 27:2311-2318 <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06795-3>
- Wang A, Barger D, Pfeiffer C (2001) Protective effects of selenium against mercury toxicity in cultured Atlantic spotted dolphin (*Stenella plagiodon*) renal cells. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 41:403-409 <https://doi.org/10.1007/s002440010266>
- WHO (2003) *Elemental mercury and inorganic mercury compounds: human health aspects* <https://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad50.pdf?ua=1>
Página consultada el 8 de mayo de 2020
- WHO (2007) *Methylmercury, evaluation of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives /JEFCA*.
- WHO (2020a) *Environmental Health Criteria 86. Mercury – Environmental Aspects*. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc086.htm> Página consultada el 8 de mayo de 2020.
- WHO (2020b) *Environmental Health Criteria 58. Selenium*. <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/37268/9241542586-eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y> Página consultada el 8 de mayo de 2020
- Yang DY, Chen YW, Gunn JM, Belzile N (2008) Selenium and mercury in organisms: Interactions and mechanisms. *Environmental Reviews* 16:71-92 <https://doi.org/10.1139/A08-001>
- Zar (2010) *Biostatistical Analysis*, fifth edition, Pearson, New Jersey, USA
- Zuk M, Garibay Bravo V, Iniestra Gómez R, López Villegas MT, Rojas-Bracho L, Laguna Monroy I (2006) *Introducción a la evaluación de los impactos de las*

termoeléctricas de México: un estudio de casos en Tuxpan, Veracruz primera edición. SEMARNAT-INE, México.