



**UNIVERSIDAD DE SONORA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y DE LA SALUD  
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y  
TECNOLÓGICAS**

**POSGRADO EN BIOCENCIAS**

**DETERMINACION DE MERCURIO TOTAL EN  
HIGADO Y MUSCULO DE TIBURONES  
PROVENIENTES DE LAS PESQUERIAS DE  
SONORA Y SINALOA, MEXICO.**

**TESIS**

**Para obtener el grado de:**

**MAESTRO EN BIOCENCIAS**

**Presenta:**

**ROCIO GUADALUPE HURTADO BANDA**

**Hermosillo, Sonora**

**Diciembre de 2010**

Determinación de Mercurio Total en Hígado y Musculo de Tiburones Provenientes de las  
Pesquerías de Sonora y Sinaloa, México.

TESIS

para obtener el grado de:

MAESTRO EN BIOCENCIAS

Presenta:

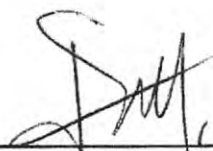
ROCIO GUADALUPE HURTADO BANDA

Hermosillo, Sonora

Diciembre de 2010

## APROBACIÓN

Los miembros del Comité designado para revisar la tesis titulada "Determinación de mercurio total en hígado y músculo de tiburones provenientes de las pesquerías de Sonora y Sinaloa, México", presentada por Rocío Guadalupe Hurtado Banda, la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el grado de Maestra en Biociencias.



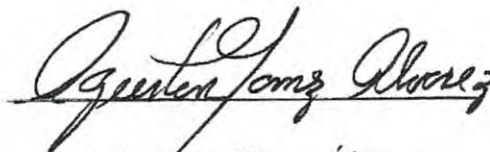
Dr. Luis Ángel Medina Juárez

Asesor



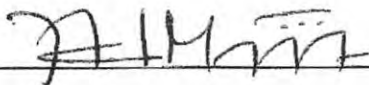
Dr. Gerardo Navarro García

Sinodal



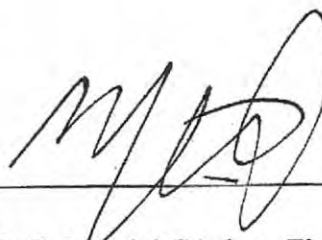
Dr. Agustín Gómez Álvarez

Sinodal



Dr. J. Fernando Márquez Farias

Sinodal



M.I. Márcial Córdova Figueroa

Sinodal

## DEDICATORIAS

A **mis padres** con mucho cariño, por sus enseñanzas y por apoyarme siempre absolutamente en todas mis decisiones, gracias.

A **mí**, fue un gran esfuerzo el realizado para sacar el presente trabajo, sobre todo por situaciones que se presentaron en el transcurso (no académicas hago la aclaración) si no situaciones difíciles de la vida, muchos cambios, algunas decisiones que tomar, pero a pesar de todo lo acontecido, se logró el objetivo y a tiempo.

A **mis amigos del posgrado**, se hizo un gran equipo, tanto en las actividades académicas así como en las reuniones de posgrado con carácter urgente (risas). A **mis amigas del ingles** (que así se les quedo) su amistad fue muy importante en esta etapa y que sigan las salidas!.

## AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad de Sonora (UNISON)**, al **Departamento de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (DICTUS)** y al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)** por el apoyo académico y económico proporcionado durante mis estudios de maestría.

Al **Dr. J. Fernando Márquez Farías**, de la facultad de ciencias del mar de la Universidad Autónoma de Sinaloa y al **Sr. Salome Rentarías** de la cooperativa pesquera de Bahía de Kino, Sonora, por las facilidades brindadas para la obtención de las muestras de tiburón.

Al **laboratorio Analítica del Noroeste S.A. de C.V.**, por permitir la realización de la parte experimental de mi trabajo de tesis, gracias por las facilidades proporcionadas tanto en el uso de las instalaciones y equipos.

A mi asesor de tesis al **Dr. Luis Ángel Medina Juárez**, por apoyarme en la realización del presente proyecto de investigación, por tiempo dedicado, valiosa asesoría y sobre todo su comprensión en una etapa en la que se presentaron eventos inesperados que pudieron retrasar un poco la culminación del trabajo.

A mis sinodales el **Dr. Agustín Gómez Álvarez**, **Dr. Gerardo Navarro García**, **Dr. J. Fernando Márquez Farías** y **M.I. Marcial Córdova Figueroa**, por el tiempo dedicado y sus críticas que ayudaron al mejoramiento del presente trabajo.

A la **M.C. Mercedes Serna** por el apoyo brindado en el desarrollo del análisis estadístico.

## INDICE GENERAL

<b>INDICE.....</b>	<i>iv</i>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<i>vii</i>
<b>LISTA DE TABLAS.....</b>	<i>ix</i>
<b>RESUMEN.....</b>	<i>x</i>
<b>ABSTRACT.....</b>	<i>xi</i>
<b>I. INTRODUCCION.....</b>	<b>1</b>
<b>II. ANTECEDENTES.....</b>	<b>4</b>
2.1 Mercurio (Hg).....	4
2.2 Producción de Hg.....	4
2.3 Usos del Hg.....	6
2.4 Ciclo de Hg.....	8
2.5 Fuentes de Hg.....	9
2.6 El Hg en el hígado en el medio ambiente acuático.....	11
2.7 Mecanismos de toxicidad y de tolerancia al Hg en organismos acuáticos.....	14
2.8 Bioacumulación de Hg en organismos acuáticos.....	15
a) Mayor riesgo de acumulación de mercurio en organismos de agua salada.....	17
2.9 Efectos del mercurio sobre la salud humana.....	17
3.0 Hg en tiburones.....	19

<b>III. HIPOTESIS.....</b>	<b>22</b>
<b>IV. OBJETIVOS.....</b>	<b>23</b>
4.1 Objetivo general.....	23
4.2. Objetivos específicos.....	23
<b>V. METODOLOGIA.....</b>	<b>24</b>
5.1 Área de estudio.....	24
5.2 Muestreo.....	25
5.3 Procesamiento de las muestras.....	27
a) Homogenizado de las muestras.....	27
b) Digestión.....	29
c) Determinación de Mercurio Total (HgT).....	30
5.4 Control de calidad de los análisis.....	31
5.5 Análisis estadístico de los datos.....	31
<b>VI. RESULTADOS Y DISCUSION.....</b>	<b>32</b>
6.1 Estandarización del método para la cuantificación de HgT.....	32
6.2 Análisis descriptivos de las concentraciones de HgT en hígado y músculo de las especies colectadas.....	33
6.3 Concentraciones de HgT en tejido muscular.....	36
6.4 Concentraciones de HgT en hígado.....	40
6.5 Relación entre las concentraciones de HgT y la talla de los tiburones.....	42
6.6 Estimación del consumo de músculo de tiburón en la población.....	45

<b>VII. CONCLUSIONES.....</b>	<b>47</b>
<b>VIII. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>48</b>
<b>IX. BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>49</b>
<b>ANEXO 1.....</b>	<b>58</b>
Manual de muestreo.....	58
<b>ANEXO 2.....</b>	<b>65</b>
Especies colectadas en el presente estudio.....	65



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Producción de mercurio (Hg) a nivel mundial y nacional.....	5
Figura 2	Ciclo biogeoquímico del Hg.....	8
Figura 3	Estimación de las emisiones de Hg de las principales fuentes antropogénicas en el año 2000.....	10
Figura 4	Estimación de las aportaciones de Hg por continente en el 2000.....	10
Figura 5	Localización de los sitios de muestreo en las costas de Sonora y Sinaloa.....	24
Figura 6	Diagrama de flujo de la técnica de muestreo artesanal.....	25
Figura 7	Lugar de colecta de tejidos.....	27
Figura 8	Diagrama del proceso de homogenizado de la muestra.....	28
Figura 9	Diagrama de digestión de la muestra.....	29
Figura 10	Sistema analizador de Mercurio Total (HgT) por inyección de flujo.....	30
Figura 11	Histograma de frecuencia de las concentraciones de HgT en a) músculo y en b) hígado de todas las especies analizadas.....	34
Figura 12	Grafica de cajas de las concentraciones de HgT en hígado y musculo de tiburones de las costas de Sonora y Sinaloa. (ah) adulto-hígado, (am) adulto-músculo, (jh) juvenil-hígado y (jm) juvenil-músculo.....	35

Figura 13 Regresiones polinomiales grado 3, del efecto de la talla sobre las concentraciones de HgT en musculo de tiburones juveniles: a) *Sphyrna lewini*, b) *Rhizoprionodon longurio* y c) *Mustelus alpinnis*... 44

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1	Consumo de Hg a nivel mundial, 2005-2015.....	7
Tabla 2	Propiedades y tasa de transporte de las formas más comunes de Hg.....	12
Tabla 3	Datos de los organismos recolectados en las costas de Sonora y Sinaloa.....	26
Tabla 4	Resultados del análisis del material de referencia DORM-3 obtenido para este estudio.....	32
Tabla 5	Limite de detección.....	32
Tabla 6	Concentraciones de HgT en tejido muscular de tiburones originarios de las costas de Sonora y Sinaloa.....	37
Tabla 7	Concentraciones de HgT en hígado de tiburones originarios de las costas de Sonora y Sinaloa.....	41
Tabla 8.	Estimación de la ingesta diaria de HgT, asumiendo un consumo regular de 100 g diarios de tiburones colectados de las costas de Sonora y Sinaloa.....	46

## RESUMEN

El mercurio es un elemento altamente tóxico con capacidad bioacumulable y los tiburones, tienen una alta tendencia a bioacumular este elemento. Por otro lado los tiburones son de gran importancia en la dieta humana. Sin embargo, actualmente en México es difícil evaluar el riesgo por su consumo, debido a la escasez de monitoreos. Por tal razón, en el presente trabajo se evaluaron las concentraciones de mercurio Hg en hígado y músculo de tiburones juveniles y adultos provenientes de la pesquería de las costas de Sonora y Sinaloa, México. Durante el periodo Noviembre 2009 - Mayo 2010 se recolectaron tres especies de tiburón *Sphyrna lewini*, *Rhizoprionodon longurio* y *Mustelus albiginnis*. De cada especie se extrajo el hígado y 300 g de tejido muscular. Las muestras fueron digeridas en un sistema de microondas y la cuantificación de Hg se llevo a cabo mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica por vapor frío. Las mayores concentraciones de HgT en tejido muscular de juveniles se encontraron en *S. lewini* ( $0.82 \pm 0.33$  mg/kg en base húmeda) colectada en Cospita, Sinaloa. En adultos la mayor concentraciones fueron para *R. longurio* ( $0.92 \pm 1.03$  mg/kg) colectada en Bahía de Kino, Sonora. La concentración de HgT en hígado fue muy baja comparadas a la encontrada en tejido muscular, los niveles más altos se encontraron en hígado de juveniles de *S. lewini* ( $0.250 \pm 0.069$  mg/kg). Se encontró que la correlación significativa la proporciona el modelo polinomial de grado 3 entre las concentraciones de HgT en tejido muscular y la talla de los tiburones juveniles de *S. lewini*, *R. longurio* y *M. albiginnis*. Un 35 % de las muestras de tejido muscular de tiburón superan el límite de precaución de 0.50 mg/kg de Hg y un 7 % excede el límite máximo para consumo humano de 1 mg/kg establecido por la Secretaria de Salud en México. Con una ingesta de 53 y 47 g diarios de tejido muscular de juveniles de *S. lewini* y adultos de *R. longurio* respectivamente, se sobrepasa el límite de seguridad de ingesta, establecido por la OMS de 43  $\mu$ g diarios de Hg. En base a los resultados obtenidos en el presente trabajo se recomienda monitoreando los niveles de HgT tanto en tiburones ya analizados en previos estudios así como en nuevas especies, también realizar una evaluación de riesgo en poblaciones de zonas costeras por su alto consumo de pescado.

## ABSTRACT

Mercury (Hg) is a highly toxic element, with bioaccumulation capacity. On the other hand, sharks are a being top marine predators, and are susceptible to bioaccumulation of heavy elements in their tissue. At the same time sharks are important in the human diet. However, the sharks' risks consumption in Mexico is difficult to evaluate due to the scarce baseline information available. For this reason, in the present study was analyzed the total mercury (THg) levels in muscle and livers of juveniles and adults sharks from fisheries of Sonora and Sinaloa, Mexico. During May 2009- April 2010 period three species of sharks *Sphyrna lewini*, *Rhizoprionodon longurio* and *Mustelus albipinnis* were collected. For each specie liver and 300 g muscle tissue was collected. Samples were digested in a microwave system and analyzed by cold vapor atomic absorption spectrophotometry. The highest THg concentrations in juveniles muscle tissues from *S. lewini* collected en Cospita, Sinaloa were found ( $0.82 \pm 0.33$  mg kg<sup>-1</sup> wet wt). Adults *R. longurio* shark specie collected in Bahia de Kino, Sonora showed the highest THg concentrations ( $0.92 \pm 1.03$  mg kg<sup>-1</sup>). In all species we found lower THg levels in liver than muscle tissues. The highest THg levels in liver in juveniles of *S. lewini* ( $0.250 \pm 0.069$  mg kg<sup>-1</sup>) were detected. Significant correlations (polynomial of level 3) between THg concentration in muscle tissue and juvenile sharks size of *S. lewini*, *R. longurio* and *M. albipinnis* were detected ( $P < 0.05$ ). Also, 35 % of muscle tissue samples showed THg concentrations above of the precaution levels (0.50 mg kg<sup>-1</sup> HgT) and 7 % exceeded the Mexican regulations limit (1 mg kg<sup>-1</sup>) for commercial fish. Based on these results, daily ration consumption of 53 g of juveniles of *S. lewini* and 47 g of adults of *R. longurio* muscle tissues were sufficient to overcome the WHO intake safety limit (43 µg daily of THg). It is recommended to assess the levels of THg in tissues of all shark species, and perform a risk assessment in coastal communities because of their high fish consumption.

## I. INTRODUCCIÓN

El mercurio (Hg) es un elemento tóxico con capacidad bioacumulable. La presencia de Hg en el medio ambiente está dada por emisiones naturales, antropogénicas y por la re-emisión a la atmósfera del Hg depositado en la superficie terrestre (Moore, 2000). Los niveles de mercurio en el medio ambiente han aumentado considerablemente desde el inicio de la era industrial actividades como la minería donde el mercurio es utilizado para la extracción de algunos minerales, junto con la extensa aplicación de compuestos organomercuriales provenientes de la agricultura, han resultado en una seria contaminación del agua y de sedimentos (Rada *et al.*, 1989, Lutter e Irwin, 2002). El transporte atmosférico del mercurio proveniente de la quema de combustible fósil y otras fuentes ha conducido al incremento de la concentración en sistemas acuáticos y en la biota, incluso en áreas libres de la influencia antropogénica (Ullrich *et al.*, 2001).

La dinámica del Hg dentro del medio ambiente acuático es compleja, depende principalmente de las condiciones físicas, químicas y biológicas del medio. La mayoría del mercurio liberado dentro del ambiente marino es inorgánico, sin embargo puede ser biotransformado por bacterias a un derivado de mayor toxicidad, el metilmercurio (MeHg) (Stortelli *et al.*, 2002). Este compuesto se mueve eficientemente a través de la cadena alimenticia de un organismo pequeño a depredador tope, incluyendo al hombre. La alta tendencia para su acumulación es usualmente explicada por su alta estabilidad, solubilidad lipídica y por su alta tendencia a unirse a los grupos sulfhídricos asociados con proteínas (Ullrich *et al.*, 2001). Más del 95% del Hg presente en pescados se encuentra en forma de MeHg (Lacerda *et al.*, 2000; Branco *et al.*, 2004). Sin embargo, la medida de mercurio total provee una aproximación de MeHg y ha sido recomendado como estándar para control reglamentario (Adams y McMichael, 1999).

El consumo de pescado y sus derivados es la principal vía de exposición humana al Hg (Ratcliffe *et al.*, 1999; Khaniki *et al.*, 2005). A partir de la grave intoxicación ocurrida en Minamata, Japón en el año de 1970, el interés en el estudio de mercurio y sus compuestos en pescado ha crecido enormemente. En respuesta a las regulaciones fijadas por la Food and

Drugs Administration (FDA), diversos países han realizado constantes monitoreos. Depredadores tope, principalmente especies longevas como el pez espada, el atún y el tiburón, han sido reportados por acumular altas concentraciones de Hg (WHO, 1995). En el caso de los tiburones se ha observado que las concentraciones de Hg presentan una correlación positiva con la talla (edad). En algunas especies se han encontrado correlaciones significativas: *Carcharhinus signatus* ( $r= 0.68$ ), *Squalus mitsukurii* ( $r=0.71$ ), *Carcharhinus limbatus* ( $r=0.73$ ), *Rhizoprionodon longurio* ( $r=0.697$ ) (Adams y McMichael 1999; Pinho *et al.*, 2002). La acumulación se lleva a cabo preferentemente en ciertos tejidos, principalmente en músculo e hígado (Ravera, 2001; Gómez *et al.*, 2004).

En México existen escasos estudios sobre la concentración de Hg en tiburones. En el Golfo de California se han realizado algunos estudios de las concentraciones de Hg en tiburones, encontrado concentraciones máximas en los tiburones *Sphyrna lewini* (4.84 mg/kg en base seca, aproximadamente 1.2 mg/kg en base húmeda), *Alopias pelagicus* (4.95 mg/kg en base húmeda), *Carcharhinus limbatus* (1.12 mg/kg en base húmeda) y *Sphyrna zygaena* (1.93 mg/kg en base húmeda) (Rúelas-Insunza *et al.*, 2005; García-Hernández *et al.*, 2007; Escobar-Sánchez *et al.*, 2010). Sin embargo, resulta importante estudiar el contenido de Hg, debido a la gran diversidad de especies de tiburones costeros que son capturados en Sonora y Sinaloa por la pesca comercial. La carne de estos peces es muy económica, accesible para diferentes sectores de la población y es sumamente consumido principalmente por habitantes de las zonas costeras. El hígado es utilizado para la extracción de aceites empleados generalmente en formulaciones para alimentación animal (Márquez-Farías, 2002; Bizzarro *et al.*, 2009a; Bizzarro *et al.*, 2009b).

En México la Secretaría de Salud estableció el límite máximo permisible de mercurio total (HgT) de 1 mg/kg en base húmeda en pescados (NOM-027-SSA1-1993). Sin embargo, debido a la escasez de monitoreos continuos en las costas de Sonora y Sinaloa, se desconocen las concentraciones de HgT en la mayoría de las especies de tiburón que son capturadas para consumo. Además, en especies que ya han sido analizadas en estudios previos, no se ha dado un seguimiento al comportamiento de los niveles de HgT. Ante esta situación, el presente

estudio tiene como objetivo determinar el contenido de HgT en músculo e hígado de tiburones de importancia comercial de las costas de Sonora y Sinaloa. Así como estimar las cantidades de musculo que puede ser consumido sin superar la ingesta diaria aceptada de mercurio establecida por la OMS.



## II. ANTECEDENTES

### 2.1 Mercurio (Hg)

El Hg se encuentra en el grupo de los elementos conocidos como metales de transición y por sus propiedades físicas y químicas se distingue del resto de los metales (Stein *et al.*, 1996). El Hg es único entre los metales, es un denso líquido plateado a temperatura ambiente, tiene un punto de fusión de  $-39^{\circ}\text{C}$ , un punto de ebullición de  $357^{\circ}\text{C}$ , una densidad relativa de 13.5 g/ml y una masa atómica de 200.6 g/mol. Este elemento existe en tres estados de oxidación, mercurio elemental o metálico ( $\text{Hg}^0$ ), mercurioso ( $\text{Hg}^{1+}$ ) y mercúrico ( $\text{Hg}^{2+}$ ) (Yarto-Ramírez *et al.*, 2004). Rara vez se le encuentra en su forma pura como metal líquido, generalmente se encuentra combinado con otros elementos (como cloro, azufre y oxígeno) para formar sales inorgánicas, o bien formando compuestos orgánicos (como el metilmercurio, el fenilmercurio, etilmercurio) (Goyer y Clarkson, 2005).

El Hg ocurre de manera natural en el medio ambiente, al igual que otros metales pesados, es un elemento constitutivo de la tierra, ocupa el lugar 67 en cantidad entre los elementos de la corteza terrestre y se encuentra en una abundancia de 0.5 ppm. Este elemento se extrae de los yacimientos que contiene el mineral sulfuro de mercurio (cinabrio), la forma metálica se refina a partir del mineral calentándolo a temperaturas superiores a los  $540^{\circ}\text{C}$ , de esta manera se vaporiza el Hg contenido en el mineral, luego se captan y se enfrían los vapores para formar el Hg metálico líquido.

### 2.2 Producción de Hg

La producción comercial del mercurio está íntimamente ligada a la industria minera, la cual es la fuente primaria de obtención de este metal y representa alrededor del 60% del suministro (IGME, 2003). Por otro lado, existe una significativa producción secundaria de mercurio en el mundo, la cual se estima que en 1997 equivalió al 40% de la producción, la obtención secundaria resulta del reciclado, recuperación y reprocesamiento industrial del mercurio (PNUMA, 2005).

La producción mundial de mercurio primario ha presentado variaciones considerables, ya que se incrementó hasta alcanzar su mayor nivel en 1991 con 10,488 toneladas al año, para más tarde decrecer en forma considerable hasta 1420 (ton) en el 2002 (Yarto-Ramírez *et al.*, 2004). La producción de mercurio en México ha mostrado una similar tendencia descendente que la producción mundial (Figura 1). Entre 1920-1929 su producción fue mínima y alcanzó su máximo de 1,118 toneladas en 1942; en 1991 se produjeron 340 toneladas de mercurio, mientras que en 1994 sólo 11 toneladas. A partir de 1995 no se tienen registros de su extracción minera, sin embargo la producción secundaria de mercurio continúa, en particular, al recuperarlo como subproducto de la extracción de plata y oro a partir de jales mineros (INESEMARNAP, 2000). Por otro lado, otras fuentes bibliográficas reportan una producción primaria constante de mercurio de 15 toneladas métricas durante el periodo 1998-2002 (IGME, 2003).

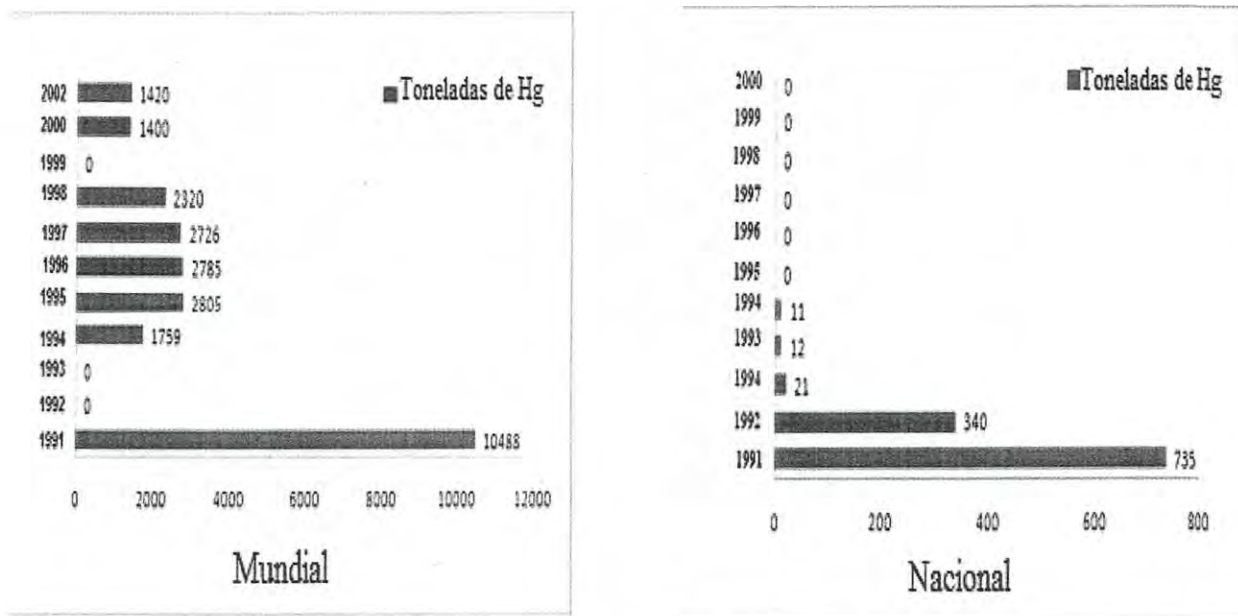


Figura 1. Producción de mercurio (Hg) a nivel mundial y nacional.  
Fuente: Yarto-Ramírez *et al.*, 2000.

### 2.3 Usos del Hg

El mercurio por sus propiedades físicas y químicas tiene una infinidad de usos. Por su superficie de tensión, uniforme volumen de expansión, incapacidad para humedecerse y adherirse al vidrio, hacen al mercurio adecuado para utilizarse en instrumentos de medición como barómetros y termómetros. Por su baja resistividad eléctrica y conductividad térmica el Hg es útil como refrigerante. Por la capacidad del metal para formar amalgamas es utilizado en rellenos dentales (Stein *et al.*, 1996). En la industria minera para la extracción de diversos metales, en industrias procesadoras para la obtención de cloro álcali, también ha sido empleado como agente antifúngico para el procesamiento de la madera y como preservativo en la industria farmacéutica. La demanda industrial de mercurio alcanzó su pico máximo en 1964 y disminuyó drásticamente en los siguientes años, este decline fue en gran medida resultado de las prohibiciones federales de aditivos de mercurio en pinturas, pesticidas y la reducción de mercurio en baterías (Moore, 2000).

Actualmente existen grupos de trabajo encargados de examinar y evaluar instrumentos jurídicos internacionales nuevos o existentes para hacer frente a los problemas planteados por el mercurio a nivel mundial. Entre las prioridades más apremiantes figura la disminución de la oferta de Hg al mercado mundial, prestándose atención especial a la eliminación gradual de producción (a partir de minas de Hg) debido a que aumenta directamente la cantidad total de Hg que circula en la economía. En la Tabla 1, se muestra el consumo de mercurio de uso principal en el 2005 así como proyecciones de consumo en el futuro hasta 2015.

**Tabla 1. Consumo de Hg a nivel mundial durante el periodo 2005-2015.**

<b>Aplicación</b>	<b>Intervalo de consumo 2005 (ton)</b>	<b>Proyecciones conservadoras Hasta 2015</b>
Minería artesanal	650-1000	Ningún cambio importante
VCM/PVC	715-825	Aumento hasta 1250, seguido por disminución gradual
Cloro alcalino	450-550	Disminución de 30%
Baterías	260-450	Disminución 50%
Amalgama dental	300-400	Disminución 10%
Dispositivos de control y medición	300-350	Disminución 45%
Bombillas	120-150	Disminución 10%
Dispositivos eléctricos y electrónicos	170-210	Disminución 40%
Otras aplicaciones	200-420	Disminución 15%
<b>Consumo total</b>	<b>3 125- 4 365</b>	

Fuente: PNUMA, 2008

En México, el mayor consumo de mercurio generalmente es de origen secundario y está relacionado con la producción de cloro, fabricación de lámparas, amalgamas e instrumentos. El consumo de mercurio en México en el año de 1996 fue entre 30 y 33 toneladas. Existe una producción artesanal aún no cuantificada, lo que corresponde a un consumo de mercurio para usos no esenciales (INE-SEMARNAP, 2000).

## 2.4 Ciclo de Hg

El Hg en el ambiente es constantemente recirculado a través de su ciclo biogeoquímico. El ciclo consta de varios pasos: a) desgasificación del mercurio de rocas, suelo y superficie de agua; o emisión de fuentes antropogénicas, b) movimiento en forma gaseosa a través de la atmósfera, c) oxidación de mercurio gaseoso ( $Hg^0$ ) a mercurio reactivo o divalente ( $Hg^{2+}$ ) y su posterior deposición en la tierra o sobre la superficie del agua, d) precipitación o bioconversión en formas más volátiles o solubles como metilmercurio ( $MeHg$ ), e) reentrada a la atmósfera o bioacumulación en la cadena alimenticia (EC, 2004, Figura 2). El ciclo de mercurio en el ambiente se da como resultado de fuentes naturales o debida a actividades antropogénicas, ambas emisiones contribuyen a la reserva mundial de mercurio (PNUMA, 2008).

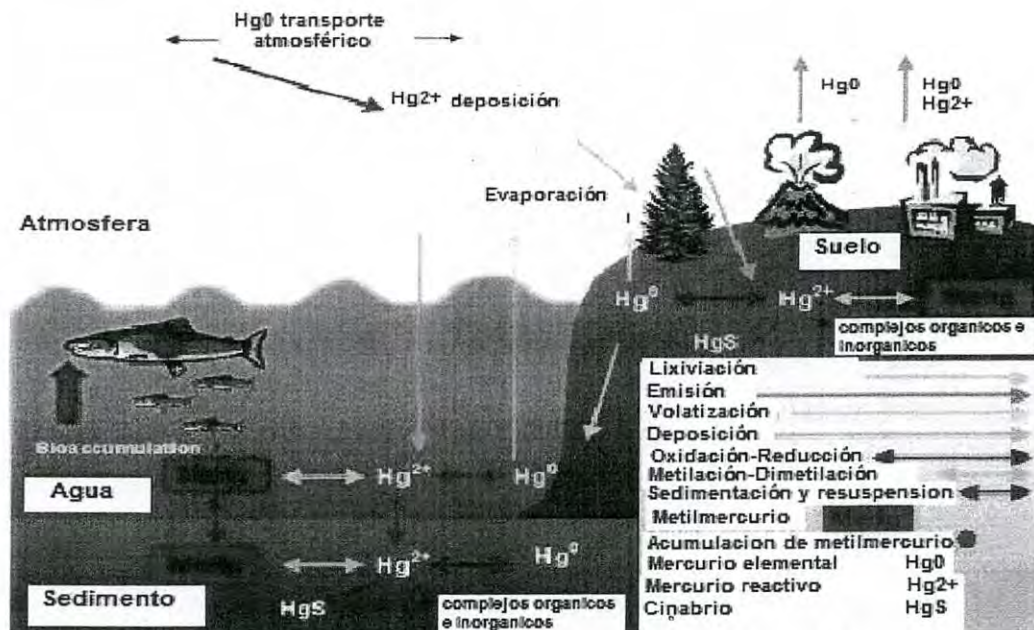


Figura 2. Ciclo biogeoquímico del Hg, Fuente: EC, 2004

## 2.5 Fuentes de Hg

Las emisiones naturales de Hg provienen de la desgasificación de la corteza terrestre a través de los gases volcánicos que alcanzan niveles de 25,000 y 125,000 toneladas anuales, así como por la evaporación de los océanos. Existen grandes yacimientos de mercurio en zonas de actividad volcánica como son el Cinturón de Fuego, la cordillera del Pacífico oriental, el Arco Mediterráneo, el Himalaya y la Cordillera Mesoatlántica (Yarto-Ramírez *et al.*, 2004). Es difícil estimar las emisiones de mercurio naturales, la información existente indica que las fuentes naturales representan menos del 50% de las liberaciones totales (PNUMA, 2004).

Por otro lado, las aportaciones de mercurio antropogénicas han excedido el aporte natural desde el inicio del periodo industrial. Aproximadamente el 80% de las fuentes antropogénicas de mercurio son emisiones de mercurio elemental al aire primariamente de la quema de combustible fósil, minería, fundición y quema de residuos sólidos; el carbón puede contener cantidades traza de mercurio en forma natural (0.04-0.7 mg/kg) (Pacyna *et al.*, 2006). Los procesos de combustión en los cuales se emplea (como carboeléctricas, hornos industriales y comerciales o las estufas o calentadores domésticos) se encuentran entre las fuentes importantes de emisión de este metal al aire. Un 15% de las emisiones de Hg ocurren de manera directa a la tierra por la aplicación de fertilizantes y fungicidas, residuos sólidos municipales (baterías, termómetros). Un 5% de las emisiones de Hg ocurren por descarga directa de efluentes industriales a los cuerpos de agua (Stein *et al.*, 1996).

En el 2000 se estimaron las emisiones globales de mercurio total proveniente de fuentes antropogénicas, las cuales ascendieron a 2269 toneladas (Pacyna *et al.*, 2006). Como principales fuentes de aporte se pueden citar la combustión de carbón, productos de combustión de petróleo, producción de cemento, producción de zinc, producción de plomo, producción de acero, producción de sosa caustica, producción de mercurio, producción de oro, producción de residuos, entre otras fuentes. Las estimaciones de las emisiones antropogénicas de las fuentes mencionadas anteriormente, se presentan en la Figura 3; mientras que, las mismas emisiones por continente se presentan en la Figura 4.

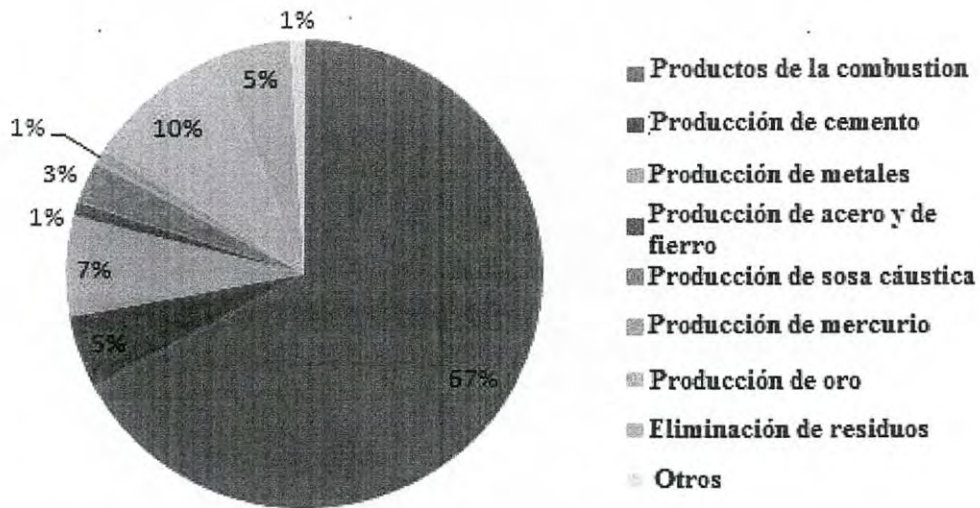


Figura 3. Estimación de las emisiones de Hg de las principales fuentes antropogénicas en el año 2000. Fuente: Pacyna *et al.*, 2006.

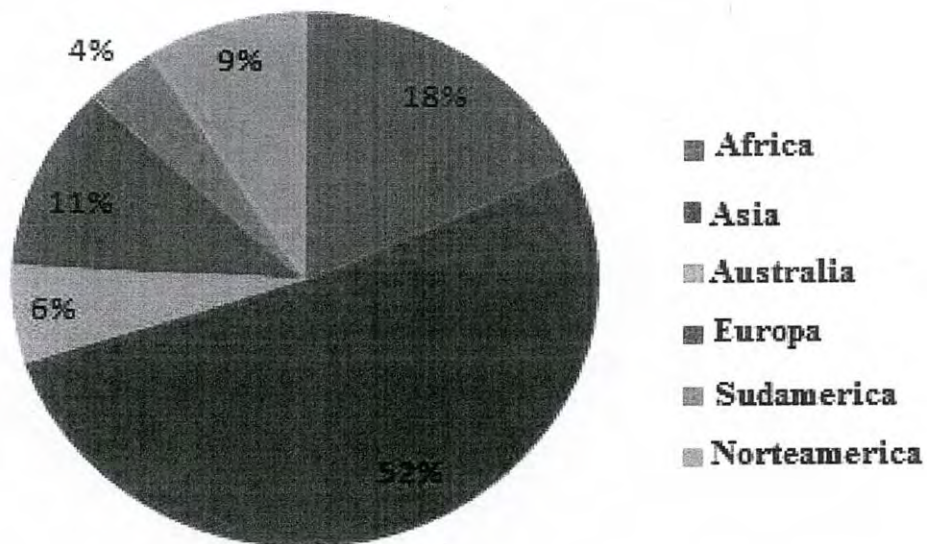


Figura 4. Estimación de las aportaciones de Hg por continente en el 2000. Fuente: Pacyna *et al.*, 2006.

## 2.6 El Hg en el medio ambiente acuático

El medio ambiente acuático es un medio vulnerable a la contaminación debido a su elevado poder disolvente para una amplia gama de productos de desecho, a su vez es un vehículo excelente para la evacuación de materiales de diversa índole, tanto en estado líquido, sólido o gaseoso. Las aguas continentales tanto superficiales como subterráneas, se convierten en el medio a través del cual se realiza el drenaje de restos de la degradación del medio, ocasionados ya sea por causas naturales (como son productos de erosión o la disolución de materiales de la corteza terrestre y por la descomposición de los seres vivos), o por causas antropogénicas como producto de las actividades humanas (Capo, 2002).

El Hg se encuentra naturalmente presente en los sistemas acuáticos en muy bajas concentraciones. Fuentes naturales como antropogénicas aportan cantidades significativas de este contaminante en el medio ambiente acuático resultando en una seria contaminación de las aguas y sedimentos. Por otro lado, el transporte atmosférico ha incrementado las concentraciones de mercurio en sistemas acuáticos y la biota inclusive en áreas remotas que son libres de la influencia antropogénica (Fitzgerald *et al.*, 1998). El Hg según la forma química en la que se encuentre tiene la capacidad de viajar grandes distancias (Tabla 2). En algunos sitios la contaminación por mercurio puede ser local o global.

La dinámica del Hg en el medio ambiente acuático es compleja. Dependiendo del predominio de las condiciones físicas, químicas y condiciones biológicas, los compuestos de mercurio en los sistemas acuáticos pueden ser inter-convertidos y pueden ser liberados de los sedimentos a la columna del agua, tomados por la biota acuática o ser transportados con partículas del sedimento a otras nuevas matrices. También otro aspecto importante es que la ecología y la toxicología del Hg son fuertemente dependientes de las formas químicas presentes (Ullrich *et al.*, 2001). La mayoría del mercurio liberado es inorgánico el cual está ligado primariamente a partículas y sustancias orgánicas, pudiendo no ser disponible por la ingesta directa de los organismos acuáticos. El proceso de metilación de mercurio inorgánico a MeHg es una importante clave para la tasa de mercurio en el medio ambiente (Beckvar *et al.*, 1996).



**Tabla 2. Propiedades y tasa de transporte de las formas más comunes de Hg.**

Tipo	Propiedades	Transporte
<b>Mercurio elemental (<math>\text{Hg}^0</math>)</b>	Representa el 95 % del mercurio atmosférico	Tiende a permanecer en el aire, no es fácilmente depositado, puede viajar grandes distancias antes de la conversión a otras formas y deposición.
<b>Mercurio divalente (<math>\text{Hg}^{2+}</math>)</b>	Comprende el 5 % del mercurio atmosférico, ligado a partículas en el aire, en el suelo y en el agua se encuentra ligado a complejos generalmente a sales.	Fácilmente depositado en la superficie terrestre, una vez en el agua puede ser volatilizado o se puede unir a partículas y ser transportado al sedimento
<b>Metilmercurio (<math>\text{CH}_3\text{Hg}</math>)</b>	Ion lipofílico producido por bacterias en la columna de agua o sedimento.	Entra a la cadena alimenticia a través de la biota acuática y la ingesta de tejidos de pescado, la bioacumulación es mayor en organismos con altos niveles tróficos.

Fuente: Lutter e Irwin, 2002

El Hg inorgánico o divalente puede ser transformado por bacterias a MeHg, compuesto de mayor toxicidad y bioacumulable. Aunque no se conocen completamente todos los sitios de metilación del mercurio en el ambiente, se han identificado a los medios acuáticos como los más importantes (WHO, 1989). La metilación en los sistemas acuáticos puede ocurrir tanto en el sedimento como en la columna de agua; sin embargo, ocurre predominantemente en el sedimento. No todo el mercurio que entra al medio ambiente acuático es metilado. La tasa de metilación varía, depende de la actividad microbiológica y de la concentración de mercurio

biodisponible, los cuales a su vez son influenciados por factores ambientales como la temperatura, el pH y el Potencial Redox (Lutter e Irwin, 2002).

Entre los principales factores que afectan la metilación se encuentra la temperatura, pH, potencial Redox y la presencia de agentes orgánicos o inorgánicos de mercurio. Altas tasas de MeHg están ligadas a bajo pH, baja salinidad y la presencia de materia orgánica descompuesta en ambientes reductores. Otro factor son las bacterias reductoras de sulfato que estimulan su producción, se han encontrado una correlación entre los niveles de sulfato y las concentraciones de MeHg (Ullrich *et al.*, 2001). La presencia de carbón orgánico disuelto en el cuerpo de agua afecta tanto al proceso de metilación como a la desmetilación (Lutter e Irwin, 2002).

La producción de  $Hg^0$  es un importante mecanismo en los sistemas acuáticos para la reducción de mercurio  $Hg^{2+}$ , el cual es empleado como sustrato para la síntesis microbológica de metilmercurio. Uno de los procesos de metilación sugeridos es la utilización de moléculas donadoras de mercurio. La metilcobalamina, un derivado de la vitamina B12 producida por algunos organismos, está involucrada en la metilación microbiana, el proceso implica la transferencia no enzimática del grupo metilo de la metilcobalamina al ion mercurio. La metilación se lleva a cabo por bacterias sulfato-reductoras. Existe controversia acerca del sitio donde se lleva a cabo el proceso de metilación, algunos sugieren que este proceso se lleva a cabo en el interior de la bacteria por transferencia de un grupo metilo de una molécula donadora, mientras que otros creen que es un proceso extracelular llevada a cabo por exoenzimas que también catalizan la descomposición microbológica de la materia orgánica (Fitzgerald y Clarkson, 1991).

Por otro lado, la metilación puramente química de los compuestos de Hg también es posible si existen donadores presentes del grupo metil. Como por ejemplo las organosiliconas. Otro proceso sería la fotoquímica alquilación del cloruro de mercurio, que podría explicar la presencia de MeHg en los efluentes de aguas residuales. También la metilación puede ocurrir por reacciones de transmetilación debido a compuestos como alquil-plomo y alquil-estaño utilizados en aditivos de la gasolina (Ebinghaus *et al.*, 1994).

## 2.7 Mecanismos de toxicidad y tolerancia a los compuestos de Hg en organismos acuáticos.

Las sustancias tóxicas son tomadas por los organismos acuáticos mediante tres mecanismos principales: 1) a través de superficies respiratorias como las branquias, 2) absorción del agua y 3) a través del aparato digestivo. En los moluscos bivalvos y tunicados, la adsorción de los metales pesados se da por unión a las secreciones mucosas y por mecanismos de difusión pueden llegar hasta el aparato digestivo; las ostras obtienen los metales principalmente por ingestión; en poliquetos, la absorción incluye la difusión a través de la superficie corporal; en crustáceos, el proceso de captación se efectúa por adsorción de la superficie corporal (como cutícula) seguida de difusión a través del epitelio branquial; en langostas, parece ser más importante a través de la dieta vía estomago intestino (Moreno-Sánchez *et al.*, 1999).

Los peces, atrapan MeHg por absorción directa del agua a través de las branquias y la piel, así como por alimentos contaminados. Sin embargo, el MeHg es atrapado por los peces principalmente a través de su dieta, mientras que la absorción directa del agua es de menor importancia (Bodaly *et al.*, 1997). Los compuestos de Hg son transportados dentro del organismo ligado a proteínas plasmáticas, el hígado es el órgano que participa en la redistribución, detoxificación, y transformación de los contaminantes, la desmetilación del Hg orgánico a su forma inorgánica se lleva a cabo en el hígado (Havelkova *et al.*, 2008). Algunas sustancias que no pueden ser rápidamente liberadas o solo parcialmente excretadas pueden ser permanentemente o temporalmente neutralizadas por varios mecanismos de detoxificación, los cuales le permiten a algunas especies vivir y reproducirse en ambientes contaminados donde otras especies no podrían vivir (Ravera, 2001).

Entre los posibles mecanismos de tolerancia que los organismos acuáticos han podido desarrollar para enfrentar el exceso de metales pesados en sus células, se encuentran: 1) unión del metal a la pared celular impidiendo su entrada al interior de la célula; 2) reducción del transporte a través de la membrana celular; 3) incremento en la salida o flujo de metales hacia el exterior celular; 4) compartimentalización del metal una vez que entra en la célula,

almacenándolo en estructuras lisosomales o vacuolares, eliminándolo así del resto de las actividades celulares; 5) formación de complejos con proteínas (metalotioninas), compuestos orgánicos (citrato, malato, aminoácidos) o inorgánicos (sulfuros), de manera de atrapar el metal disminuyendo su concentración en forma libre en la célula; 6) síntesis de proteínas o metabolitos de estrés, protectoras o reparadoras de los daños celulares producidos por el metal; y 7) formación de precipitados insolubles en forma de gránulos de Ca/Mg o Ca/S. Actualmente las evidencias experimentales indican que, sin excluir los otros, la expresión de las metalotioninas podría explicar en gran parte la resistencia o tolerancia de las células animales y vegetales a altas concentraciones de metales pesados (Reyes-Gil, 1999).

Aunque, un estudio en 1967 realizado por Parisek y Ostadalova demostró un efecto protector del Selenio (Se) sobre la toxicidad del Hg, se observó que en presencia de compuestos de Se, los riñones de ratas fueron protegidos de la acción tóxica de compuestos mercuriales; los riñones de ratas tratadas con Se no mostraron cambios macroscópicos o daño histológico como necrosis en los túbulos renales, en contraste con las ratas tratadas solo con compuestos mercuriales. A partir de este hecho se han realizado algunas investigaciones para entender las posibles interacciones entre el Se y Hg en organismos en sistemas biológicos. En algunos organismos afines a la pesca deportiva (*Tunnus albacoras*, *C. hippurus*, *Acanthocybium solandri* y *Seriola lalandii*) se ha observado que el selenio regula la actividad de la enzima Glutación peroxidasa, en presencia de esta enzima el nivel del Hg no es tan alto como cuando no se registra su actividad (Cadena-Cárdenas, 2004). En organismos acuáticos con altos contenidos de mercurio Hg se han encontrado mayores concentraciones de Se que en organismos con baja exposición (Storelli *et al.*, 2002; Kaneko y Ralston 2007; Ralston *et al.*, 2007).

## **2.8 Bioacumulación de Hg en organismos acuáticos**

Los sistemas acuáticos tienen una tasa mayor de bioacumulación de Hg y biomagnificación que los sistemas terrestres. Existen diversos factores que contribuyen a estas diferencias. Los peces almacenan la mayoría del mercurio como MeHg en el musculo,

mientras que aves o mamíferos terrestres lo almacenan en la piel, plumas, uñas, pelo, elementos pobremente digeridos o rara vez consumidos. En los sistemas acuáticos existen cadenas alimenticias más complejas y más niveles tróficos. Los productores primarios en los sistemas acuáticos pueden acumular más mercurio del agua y del sedimento que los productores primarios en sistemas terrestres lo pudieran obtener del suelo. Además que en los sistemas acuáticos se encuentran disueltas las excretas de los organismos (que pudieran contener mercurio) que es otra vía disponible para la acumulación de mercurio en peces (Davis *et al.*, 2003).

La transferencia de contaminantes a través de la cadena alimenticia puede resultar en un incremento en la concentración de los productores a los consumidores. A esta progresiva acumulación se le conoce como biomagnificación. El MeHg se acumula principalmente en el fitoplancton, posteriormente es ingerido por peces no carnívoros, comenzando el viaje de MeHg en la cadena alimentaria y su proceso de bioacumulación. La alta tendencia para la acumulación de MeHg es usualmente explicada por su alta estabilidad y solubilidad lipídica, también por su alta tendencia a ligar grupos sulfhídricos asociados con proteínas. Existen órganos o tejidos que son críticos para la acumulación de contaminantes, en algunas especies de peces se ha observado mayores concentraciones en el hígado que en cualquier otro tejido (Ruelaz-Insunza y Páez-Osuna 2005). La acumulación selectiva también depende del tipo de contaminante, algunos por su alta hidrofobicidad son acumulados en el tejido graso de los organismos.

En concentraciones ambientales constantes, las concentraciones de mercurio en peces de determinada especie, tienden a aumentar con la edad como consecuencia de una mayor ingesta, debido a los desplazamientos en los niveles tróficos que suele haber a medida que el pez va creciendo (come cada vez más peces y las presas son más grandes) (Boening, 2000). Por otro lado, el metabolismo se vuelve más lento con la edad, existe una mayor asimilación que excreción, los adultos tienen tasas metabólicas menores que los juveniles. Por ello, es común que los peces viejos tengan en sus tejidos concentraciones de HgT mayores a las concentraciones encontradas en los peces más jóvenes de una misma especie (Gutiérrez-Mejía *et al.*, 2009).

Especies de alto nivel trófico tienden a acumular mayores concentraciones de HgT. Depredadores que se alimentan de peces, presentan concentraciones mayores de HgT. Grandes depredadores como el pez caballa, tiburones y pez espada, pueden contener concentraciones de mercurio de 10,000 a 100,000 veces mayores que las encontradas en el medio acuático circundante (Moore, 2000). Entre los factores biológicos que afectan la acumulación de Hg se encuentra la dieta, la edad y sexo. Numerosos estudios han mostrado que la concentración de mercurio en peces se relaciona positivamente con la edad y el peso (Walker, 1976; Walker 1977; Walker, 1988; Adams y McMichael, 1999; Storelli *et al.*, 2002). Sin embargo, las concentraciones de Hg no siempre correlacionan con la talla debido a que influye también la dieta y tiempo de residencia en el hábitat contaminado.

#### **a) Mayor riesgo de acumulación de los compuestos de Hg en organismos de agua salada**

Un estudio realizado por Zhang y Hsu-Kim (2010) sugiere que se debe ser más cuidadoso ante el consumo de productos acuáticos de agua salada como atún, pez cábala y tiburón que productos de agua dulce. En agua dulce el MeHg tiende a unirse a materia orgánica como plantas y animales muertos, la luz solar lo descompone proceso conocido como foto-degradación. La clave de la habilidad del sol para descomponer MeHg se debe a una clase de químicos llamados especies reactivas de oxígeno que tienen la capacidad de romper el enlace químico de MeHg, estos átomos de oxígeno reactivo se forman con la luz solar que actúan sobre las moléculas de oxígeno en el agua. En cambio en agua salada, el MeHg se une a cloruros y no es fácilmente foto-degradable. Además, tiene un mayor tiempo de vida y puede permanecer mayormente disponible para consumo por la biota acuática.

## **2.9 Efectos del Hg sobre la salud humana**

La contaminación por HgT en pescados es considerado un problema de salud pública. La exposición humana a los compuestos de mercurio es ligada exclusivamente al consumo de pescado y productos derivados (Fitzgerald y Clarckson 1991). Más del 95 % del HgT en

pescados se encuentra en forma de MeHg, una de las formas más tóxicas y bioacumulable para los seres vivos. El riesgo es mayor para poblaciones cuyo consumo es alto, sin embargo existe también un riesgo donde el consumo de pescado y su contaminación por Hg son comparativamente bajos (Groth, 2009).

Una serie de factores influyen decisivamente en la toxicidad del mercurio: estado fisicoquímico (el MeHg posee una toxicidad mucho más elevada que el mercurio elemental y los compuestos inorgánicos), vías de penetración en el organismo (inhalación, oral y cutánea), metabolismo individual, tasas de excreción y efectos sinérgicos y/o antagónicos de otros agentes. La absorción de MeHg vía oral o ingesta es del orden del 95% de la dosis administrada, independientemente de si el radical metilmercurio está unido a proteínas o es administrado como sal en solución acuosa. Una vez absorbido, el transporte se realiza por los distintos constituyentes de la sangre, MeHg penetra la membrana del eritrocito y se une a la hemoglobina. En la distribución la mayor parte va al músculo, cerebro, hígado y riñón. La mayor parte del metilmercurio, hasta un 90%, se excreta en heces desde el hígado vía bilis, presentando el llamado “Ciclo enterohepático”: durante su eliminación, el metilmercurio sufre la recirculación enterohepática pasando al tracto gastrointestinal de donde parte, es eliminado por las heces y parte reabsorbido hacia el plasma, cerrándose este ciclo. Este proceso es el que determina su lenta eliminación dando lugar a un riesgo elevado de acumulación (Español-Cano, 2001).

Entre los principales mecanismos de toxicidad del Hg una vez ingresado y distribuido en el organismo destacan: a) interacción con metales esenciales por similitud electrónica, es decir, tienen una alta tendencia a sustituir al cobre (Cu), zinc (Zn) y hierro (Fe) y por competir eficientemente por los ligandos específicos de estos cationes dentro de la célula; b) formación de complejos metal-proteína con inactivación de su función; c) inhibición enzimática de proteínas con grupos sulfhidrilos (SH-) y afectación de orgánulos celulares: mitocondrias, lisosomas, microtúbulo. El mercurio afecta principalmente al sistema nervioso central. En casos severos en adultos, algunas áreas específicas del cerebro son dañadas, las neuronas destruidas. Estos daños son irreversibles. A bajas dosis comprenden una sensación anormal o pérdida de sensibilidad en las extremidades de manos y pies (Español-Cano, 2001).

Como ya se menciona anteriormente, una de las intoxicaciones históricamente mas graves mas graves por consumo de organismos acuáticos contaminados con Hg, fue la que ocurrió en Minamata Japón, donde una industria que utilizaba mercurio inorgánico como catalizador para la producción de acetaldehído, arrojó sus desechos durante varios años en la Bahía de Minamata, el mercurio fue transformado y bioacumulado en los organismos marinos, los cuales formaban parte principal en la dieta de los residentes. Miles de personas sufrieron síntomas de intoxicación presentando la mayoría daños neurológicos, la conocida “enfermedad de Minamata” fue diagnosticada por primera vez en 1956 (Moore, 2000).

### **3. Hg en tiburones**

En respuesta a las regulaciones fijadas por diversos organismos gubernamentales, diversos países han realizado constantes monitoreos de las concentraciones de HgT en peces. Estados Unidos a través de diversas agencias, ha realizado estudios a nivel nacional de residuos químicos en pescados. Moore (2000), detectó residuos de Hg en un 92% de 374 sitios muestreado. El NFMS (National Marine Fisheries Service ), realizó un monitoreo por más de 20 años (1971-1991), en 198 sitios en las costas de Estados Unidos, encontrando una media de 0.5 mg/kg de HgT y las concentraciones mayores en diversas especies de tiburón con un rango de 0.7-3.0 mg/kg. En el estado de Florida se encontró en tiburones, un valor de HgT de 0.88 mg/kg y el 33% superó las recomendaciones de la FDA (1 mg/kg) (Hueter *et al.*, 1995). En otro estudio realizado en las costas de Florida por Adams y McMichael (1999), encontraron que la mayoría de los tiburones examinados tenían niveles de Hg por encima de los límites fijados por los organismos gubernamentales de Florida (0.5 mg/kg), las mayores concentraciones las encontraron en adultos y en algunas especies observaron una relación entre las concentraciones de Hg y la longitud del tiburón.

La FDA en 1999 indica que un 36% de peces espada, 33% de tiburón y cerca de 4% de atún comercializado en Estados Unidos entre 1992 y 1998 excedió 1.0 mg/kg y aproximadamente el 75% de tiburones excedió 0.5 mg/kg de mercurio. En una publicación emitida por la EPA en 1997 reportó alerta de riesgo químico para diferentes especies, siendo



una de ellas el tiburón. La FDA aconseja actualmente que las mujeres embarazadas o en periodo de lactancia limiten el consumo de tiburón a 1 comida al mes (Moore, 2000).

En otros países se han realizado monitoreos en elasmobranchios principalmente en tiburón. En Brasil, en las costas del océano atlántico se analizó a la especie *Carcharhinus signatus* y el promedio fue 1.78 mg/kg con un intervalo de (0.327-3.48 mg/kg) (Gomes *et al.*, 2004). En otro estudio, valores de 0.21 a 1.5 mg/kg fueron encontrados en tiburón y el 87% de las muestras analizadas estuvieron por encima del nivel de alerta 0.5 mg/kg (Chicourel *et al.*, 1995). En las costas centrales de Brasil se analizó *Carcharhinus signatus* (1.77 mg/kg) (Pinho *et al.*, 1988). También en Brasil se analizaron 5 especies de tiburón con diferentes hábitos alimenticios y las concentraciones más altas (>1 mg/kg) se encontraron en las especies con hábitos piscívoros y concentraciones (<0.5 mg/kg) en las especies que se alimentaban de invertebrados (Pinho *et al.*, 2002).

En Italia, un estudio arrojó que la edad, dieta y posición en la cadena trófica son factores determinantes en la acumulación de los compuestos de Hg. Tiburones recolectados en el mar Mediterráneo Oriental tuvieron altas concentraciones de HgT, *Sphyrna zygaena* (18 mg/kg), *Centroforus granuloso* (9.66 mg/kg), *Squalus blainvillei* (4.53 mg/kg) y *Dalatias licha* (4.38 mg/kg); se encontró además, una correlación positiva de la concentración de Hg en el músculo y el peso de los tiburones analizados (Storelli *et al.*, 2002). En las costas del mar Adriático en Italia, se analizaron diferentes tejidos musculares y en *Galeus melastomus*, se encontró los más altos niveles (3.39 mg/kg) (Storelli *et al.*, 1998). Concentraciones en el intervalo de 0.22-1.99 mg/kg fueron encontradas en *Scyliorhinus canicula* (tiburón) recolectado en el mar Adriático a lo largo de las costas de Italia (Storelli *et al.*, 2005).

En México existen pocas investigaciones sobre la concentración de Hg en tiburón. En el Golfo de México se analizó al cazón de ley, la especie *Rhizoprionodon terraenovae* encontrando los más altos niveles en tejido muscular de machos (1.60 mg/kg) y una correlación positiva de la concentración de Hg en músculo con la edad del tiburón ( $r=0.71$ ). En el Golfo de California algunos estudios han reportado altas concentraciones de HgT en los siguientes tiburones: *Sphyrna lewini* (4.84 mg/kg en base seca, aproximadamente 1.2 mg/kg

en base húmeda), *Alopias pelagicus* (4.95 mg/kg en base húmeda), *Carcharhinus limbatus* (1.12 mg/kg en base húmeda) y *Sphyrna zygaena* (1.93 mg/kg en base húmeda) (Rúelas-Insunza *et al.*, 2005; García-Hernández *et al.*, 2007; Escobar-Sánchez *et al.*, 2010). Con base en información discutida anteriormente, se considera necesario determinar el contenido de HgT en músculo e hígado de tiburones de importancia comercial de las costas de Sonora y Sinaloa. Así como estimar las cantidades de músculo que puede ser consumido sin superar la ingesta diaria aceptada de mercurio establecida por la Organización Mundial de la Salud (OMS).

### III. HIPOTESIS

Existen concentraciones de Hg total que exceden los límites máximos permisibles establecidos por la Secretaria de Salud en México (1 mg/kg de mercurio total NOM-027-SSA1-1993) en tejido muscular de *Sphyrna lewini*, *Rhizoprionodon longurio* y *Mustelus albipinnis* capturados en las costas de Sonora y Sinaloa. Existe una relación entre la talla del organismo y la concentración de mercurio.

## IV. OBJETIVOS

### 4.1 Objetivo general

Determinar la concentración de HgT en hígado y musculo de 3 especies de tiburones de importancia comercial, *Sphyrna lewini*, *Rhizoprionodon longurio* y *Mustelus albipinnis* de las costas de Sonora y Sinaloa y determinar la cantidades de músculo de tiburón que puede ser consumido por la población según la recomendación de la OMS (43 µg diario para un adulto de 70 Kg).

### 4.2. Objetivos específicos

- ✓ Determinar las concentraciones de mercurio total en hígado y musculo de *Sphyrna lewini*, *Rhizoprionodon longurio* y *Mustelus albipinnis*.
- ✓ Establecer la relación entre la concentración de mercurio en hígado y musculo y la talla de los organismos.
- ✓ Comparar las concentraciones de mercurio total entre las especies y los diferentes tejidos analizados.
- ✓ Estimar las cantidades de músculo de tiburón que puede ser consumido sin superar la ingesta diaria aceptada de mercurio establecida por la OMS (43 µg diario para un adulto de 70 Kg).

## 5. METODOLOGIA

### 5.1 Área de estudio

El Golfo de California (GDC) se considera un refugio para muchas especies marinas. Las características oceanográficas del Golfo hacen de éste un hábitat importante para los pelágicos mayores (tiburones, mantarrayas, picudos, dorado atunes) así como mamíferos y tortugas marinas (INP, 2006). En esta región se han desarrollado importantes pesquerías artesanales de tiburones con el establecimiento de un número considerable pero desconocido de campamentos pesqueros, tal es el caso de bahía de Kino en Sonora y el Cospita en Sinaloa (Figura 5). Se estima que en el GDC se desembarque un mayor tonelaje de elasmobranquios más que en ninguna otra región zoogeográfica de México. En el GDC la pesca ribereña genera descargas de 114,000 toneladas/año, estimándose que el 10% de la producción es de tiburones y cazonos (Instituto Nacional de Pesca, 2006). Entre las principales especies de tiburones que inciden en la pesca artesanal se encuentran las especies *Mustelus albipinnis*, *Rhizoprionodon longurio* y *Sphyrna lewini* (INP, 1999).

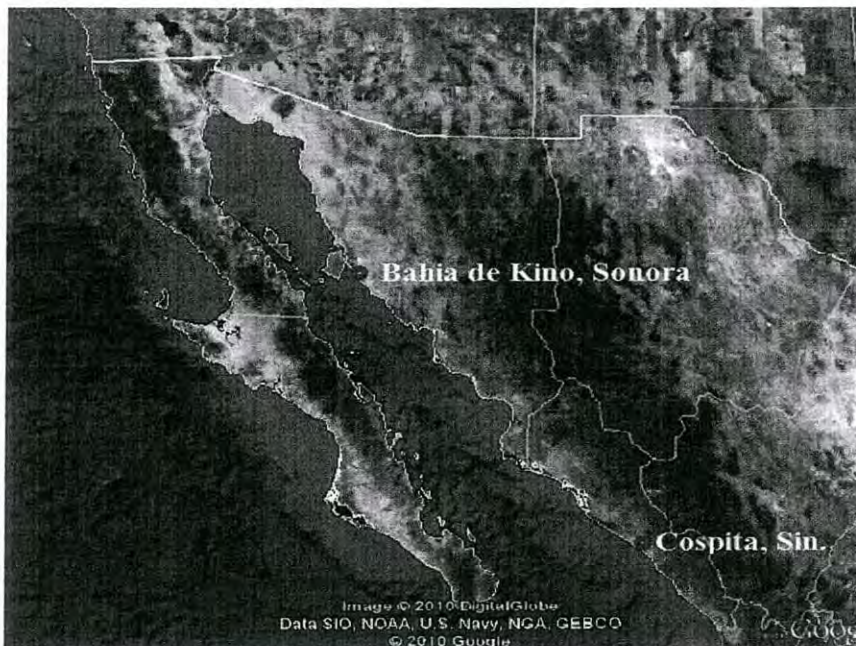


Figura 5. Localización de los sitios de muestreo en las costas de Sonora y Sinaloa.

## 5.2 Muestreo

Durante el periodo 2009-2010, fueron capturados tiburones de diferentes especies en dos campos pesqueros en Bahía de Kino, Sonora y Cospita, Sinaloa. La técnica empleada para la recolección de muestras fue a través de la flota ribereña o pesca artesanal con pangas de 7 a 10 m de eslora, de 1 a 2.5 m de manga (ancho), de 1 a 2 (t) de capacidad y una autonomía de 1 a 3 días. La captura de los organismos se realizó mediante redes (chinchorros) con una longitud de un kilómetro (Figura 6). En la tabla 3 se muestran los datos de las diferentes especies capturadas. La identificación de especies y su clasificación se llevaron a cabo siguiendo las sugerencias del catalogo de la FAO (1995).

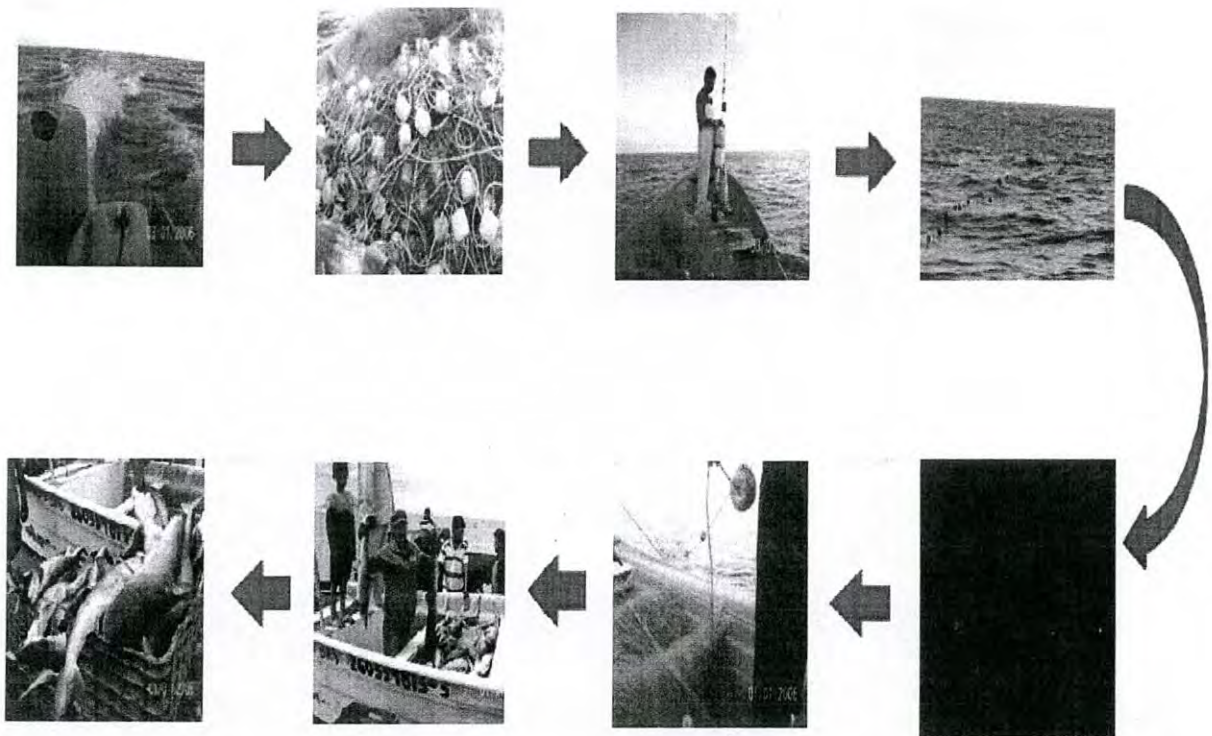


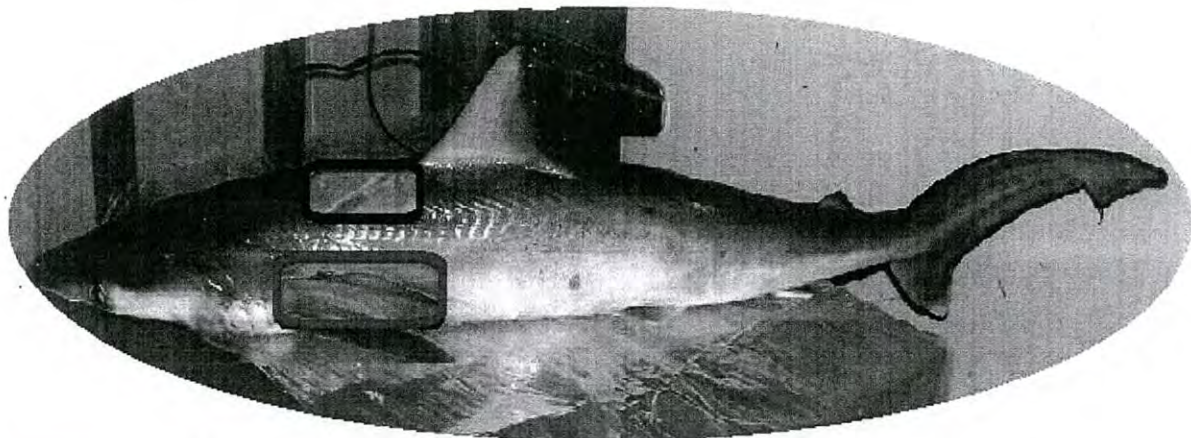
Figura 6. Diagrama de flujo de la técnica de muestreo artesanal.

**Tabla 3. Datos de los organismos recolectados en las costas de Sonora y Sinaloa**

<b>Especies</b>	<b>Grupos</b>	<b>n</b>	<b>Longitud (cm)</b>	<b>Peso (kg)</b>	<b>Sitio</b>
Tiburón martillo <i>(Sphyrna lewini)</i>	Juveniles	12	65-83	1.14-2.49	Cospita, Culiacán, Sinaloa
Cazón bironche <i>(Rhizoprionodon longurio)</i>	Juveniles	12	67-85	1.29-2.62	Bahía de Kino, Sonora
	Adultos	14	107-122	5.5-9.32	
Cazón <i>(Mustelus albipinnis)</i>	Juveniles	12	58-71	0.55-1.39	Bahía de Kino Sonora
	Adultos	10	82-119	1.9-6.42	

n = numero de muestra

Se extrajo el hígado, y aproximadamente 300g de tejido muscular se obtuvo del área dorsal izquierda anterior al origen de la primera aleta dorsal (Figura 7). El tejido muscular tomado de esta región es representativa de la porción de tiburón usada para consumo humano (Adams y McMichael, 1998; García-Hernández *et al.*, 2007). Una vez obtenidos los tejidos de interés, fueron lavados con agua desionizada, envueltos en papel aluminio y colocados en bolsas de plástico previamente identificadas; las muestras fueron almacenadas a -20 °C hasta su análisis (EPA, 2000, método 823-B-00-007).



- Músculo
- Hígado

Figura 7. Lugar de colecta de tejidos.

### 5.3 Procesamiento de las muestras

#### a) Homogenizado de las muestras

La homogenización es una etapa importante cuando se trabaja con matrices orgánicas o tejidos, es empleada para garantizar una distribución de contaminantes a lo largo de las muestras y para facilitar la digestión o la extracción. El material empleado en este proceso fue una licuadora con vaso de vidrio y aspas de acero inoxidable, un cuchillo con hojas de acero inoxidable y una tabla para cortar de plástico cubierta con papel aluminio, el cual fue cambiado entre cada muestra. La limpieza de material es esencial, se empleó una solución de ácido nítrico diluida posteriormente se enjuagó con agua desionizada, en el caso del material de acero inoxidable solo se utilizó agua desionizada (EPA, 2000, método 823-B-00-007).



Los filetes fueron parcialmente descongelados, cortados en cubos y molidos en una licuadora hasta obtener una consistencia tipo masilla, posteriormente la muestra se transfirió a contenedores de plástico. El proceso de homogenizado se puede apreciar en la Figura 8. La muestra homogenizada fue almacenada a una temperatura de  $\leq 20^{\circ}\text{C}$ , hasta la realización de su análisis, el cual tiene un período de retención de 28 días posteriores a la recolección de la muestra.

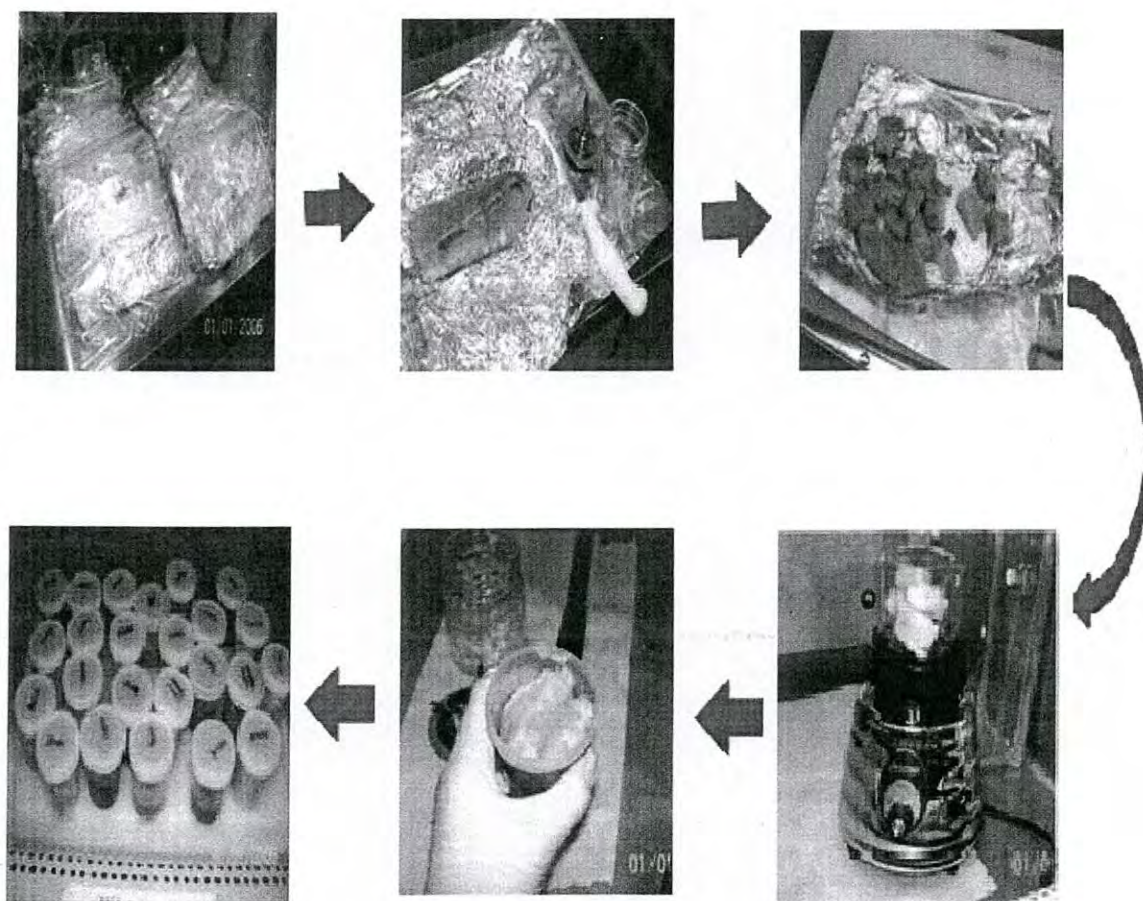
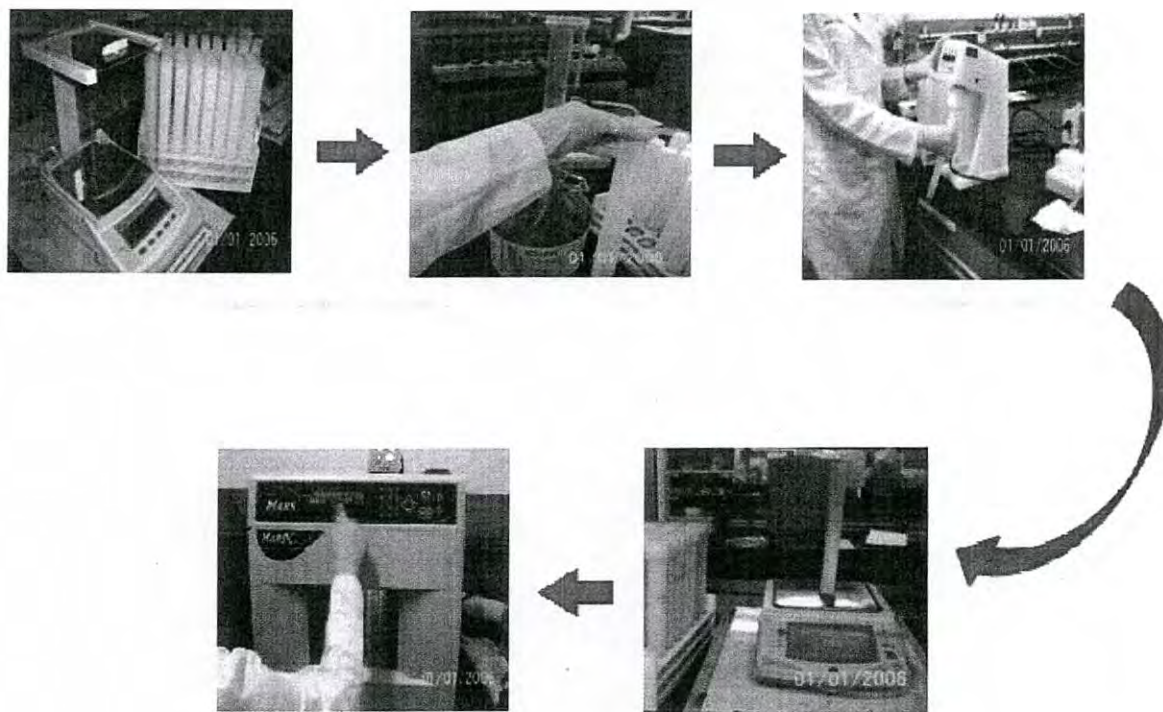


Figura 8. Diagrama del proceso de homogenizado de la muestra.

## b) Digestión

El proceso de digestión tiene como objetivo destruir la materia orgánica y convertir todas las formas de mercurio a mercurio inorgánico  $Hg^{+2}$  mediante la utilización de ácidos y agentes oxidantes. El método consiste en tomar una muestra representativa, pesando una cantidad no mayor 0.5 g en los recipientes de teflón, posteriormente se adiciona 9 ml de ácido nítrico concentrado. Las muestras son digeridas en un sistema de microondas con dos rampas de temperatura de 0-180 °C en 5 minutos, permaneciendo a 180 °C por 10 minutos. El proceso se llevó a cabo en un horno de microondas modelo MARS-5 de la marca CEM-Corporation (EPA 1996, método 3052). El proceso de digestión se muestra en la Figura 9.

Después de concluir las dos rutinas del Horno, se obtiene una solución líquida incolora o ligeramente amarilla que se almacena en frascos de plástico, previamente lavados con ácido nítrico y enjuagados con agua destilada. La muestra digerida se aforó a 50 ml con agua destilada previo a su análisis.



**Figura 9. Diagrama de digestión de la muestra**

### c) Determinación de HgT

Después del proceso de digestión, se llevó a cabo una pre-reducción de las muestras con clorhidrato de Hidroxilamina. Posteriormente las muestras son introducidas al equipo a través del auto-muestreador y con ayuda de una bomba peristáltica. Durante esta etapa se llevó a cabo la segunda reducción con el agente cloruro estanoso con la finalidad convertir los iones de mercurio  $Hg^{+2}$  a vapor de mercurio  $Hg^0$ , el vapor es trasladado a la celda del espectrofotómetro para ser cuantificado. El proceso de cuantificación se llevó a cabo por la técnica de mercurio por vapor frío, para lo cual se empleó un sistema analizador de mercurio de inyección de flujo (FIMS-100) de la marca Perkin-Elmer (EPA 1991, método 245.6). El mercurio en el tejido es reportado en mg/kg en base húmeda.

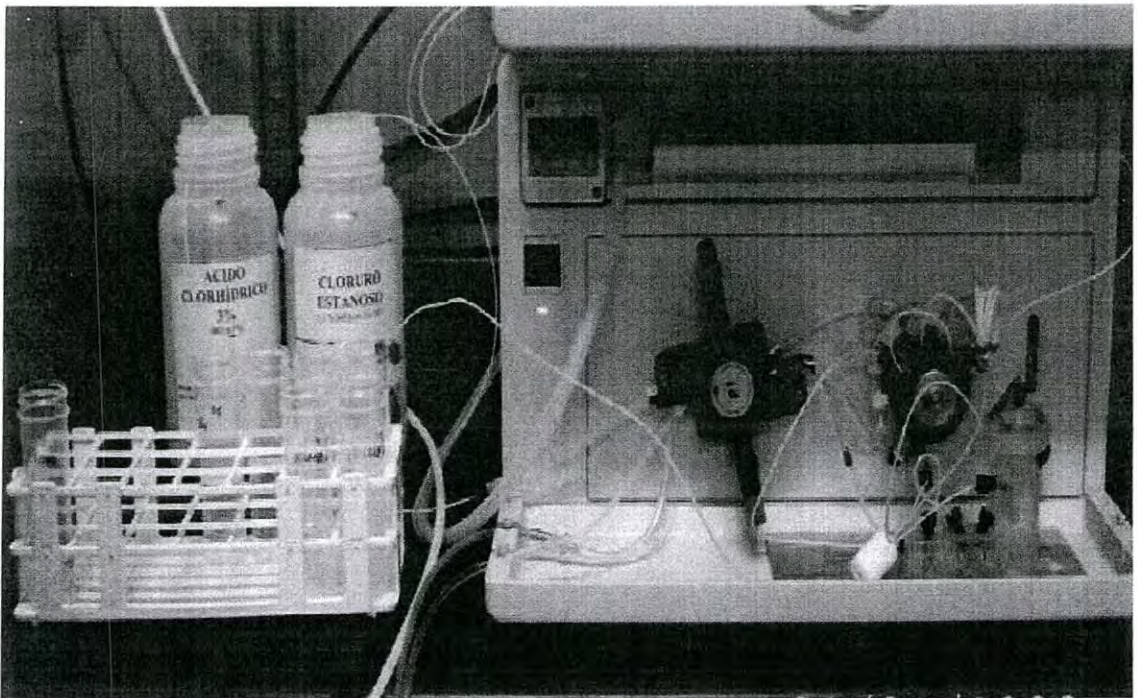


Figura 10. Sistema analizador de HgT por inyección de flujo (FIMS 100).

#### **5.4 Control de calidad de los análisis**

Las muestras tanto para el proceso de digestión y cuantificación fueron sometidas al protocolo de control de calidad marcado en los métodos de digestión EPA 3052 y de lectura EPA245.6. Para verificar la limpieza del material y la pureza de los reactivos empleados es necesario utilizar blancos reactivos durante el desarrollo del proceso de digestión, que serán analizados cuando se lleve a cabo la lectura de las muestras. También se utilizaron muestras duplicadas, las cuales son necesarias para obtener un valor más cercano al valor real de la muestra que se está analizando. Es importante utilizar una muestra control de similar matriz al tipo de muestra que se está analizando, la muestra control que se utilizó fue el material de referencia certificado de proteína de pescado DORM-3 del Consejo Nacional de Investigación de Canadá (NRCC, por sus siglas en inglés), con un valor certificado de mercurio de  $0.382 \pm 0.060$  mg/kg. La curva de calibración empleada se elaboró con el estándar de mercurio trazable al instituto nacional de estándares y tecnología (NIST, por sus siglas en inglés), con un mínimo de 4 puntos y un coeficiente de correlación no menor a 0.998.

#### **5.5 Análisis estadístico de los datos**

Los datos de las concentraciones de HgT hígado y músculo de las tres diferentes especies se graficaron mediante histogramas de frecuencias y diagramas de cajas y bigotes, para evaluar la normalidad de los datos. Después del análisis descriptivo de los datos se observó que no mostraron una distribución normal, por lo tanto se sometieron a un análisis no paramétrico, a través de la prueba de Van Der Waerden, para determinar diferencias significativas de las concentraciones de HgT entre las especies y entre los diferentes tejidos analizados. Se consideró un nivel de significancia de  $\alpha=0.05$ . Para determinar la relación que existe entre la talla y la concentración se evaluó modelos de tipo lineal, cuadrático y cúbico. El análisis se llevó a cabo empleando un paquete estadístico JMP v. 8.0.4 SAS Institute.

## VI. RESULTADOS Y DISCUSION

### 6.1 Estandarización del método para la cuantificación de HgT

La exactitud y precisión del método utilizada en este estudio fue determinada por el análisis del material de referencia certificado de proteína de pescado DORM-3 del Consejo Nacional de Investigación de Canadá (NRCC), con sus respectivos cálculos de porcentaje de recuperación. Los valores de HgT obtenidos para el material de referencia son valores muy cercanos al valor certificado y dentro del intervalo de referencia (0.322-0.442). Así mismo, se obtuvieron buenos porcentajes de recuperación (Tabla 4).

**Tabla 4. Resultados del análisis del material de referencia DORM-3 obtenido para este estudio.**

Valor certificado de Hg	n	Concentraciones encontradas (mg/kg)	Porcentaje de recuperación (%)
0.382 ±0.060	8	0.386 ±0.020	95-103

n= numero de muestra

El límite de detección del método analítico se determinó en base a tres desviaciones estándar de las mediciones de una muestra blanco (Tabla. 5).

**Tabla 5. Límite de detección**

Absorbancia media	Limite de detección (mg/Kg)
0.009 ± 8.16 e-0.05	0.001

## 6.2 Análisis descriptivos de las concentraciones de HgT en hígado y músculo de las especies colectadas

En la figura 11, se encuentra el histograma de frecuencia de las concentraciones de Hg en a) músculo y en b) hígado de todas las especies analizadas. Se puede observar que las concentraciones de Hg de las dos especies analizadas son mayores en músculo que en hígado, con un intervalo de 0.050-3.33 mg/kg y de 0.001-0.388 mg/kg, respectivamente. De acuerdo al histograma, para ambos tejidos se puede observar que los datos no presentan una distribución normal. La concentración media encontrada en músculo fue de  $0.65 \pm 0.72$  mg/kg y el mayor número de datos se agrupa en la clase de 0.5-0.75 mg/kg, seguida por un valor que se encuentra en 0.0-0.25 mg/kg. Se encontraron concentraciones de HgT en músculo mayor a 1 mg/kg, sin embargo tienen menor probabilidad de ocurrencia que encontrar valores más bajos. En la figura 11b) se encuentran las concentraciones de mercurio en hígado, se puede observar que la mayoría de los datos se agrupan en la escala de clasificación más inferior alrededor de (0.0-0.033 mg/kg) y existe una mayor probabilidad de encontrar concentraciones de Hg en hígado en esas especies cercanas al límite de detección (0.001 mg/kg)

En la figura 12, se puede observar los diagramas de caja de las concentraciones de HgT en músculo e hígado para cada una de las especies analizadas. En estos diagramas se hace más evidente la diferencia entre las concentraciones encontradas en músculo y en hígado. En las tres especies siempre fue mayor las concentraciones de HgT en tejido muscular que en su respectivo hígado. Las concentraciones de HgT encontradas en tejido muscular y en hígado de tiburones analizadas en este estudio concuerdan con otras investigaciones realizadas tanto en tiburones como en diversos organismos acuáticos (Núñez -Noriega *et al.*, 1998; Licata *et al.*, 2005; Rúelas-Insunza 2005; Gutiérrez-Mejía *et al.*, 2009).

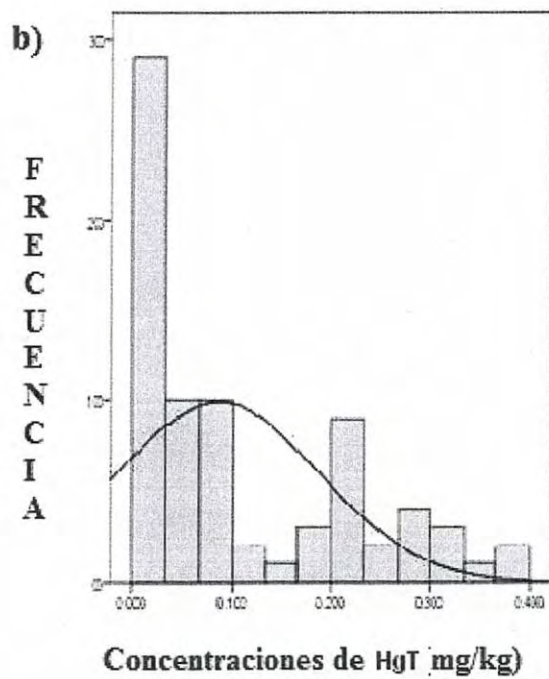
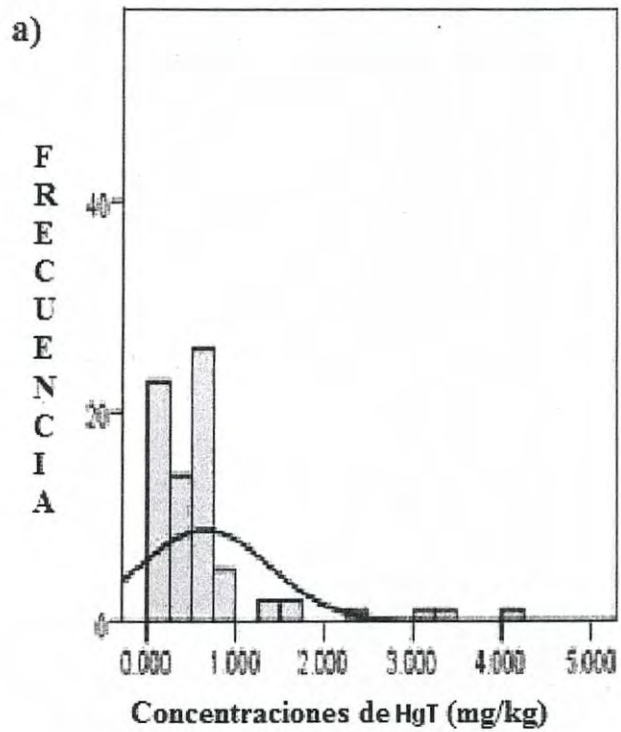


Figura 11. Histograma de frecuencia de las concentraciones de HgT en a) músculo y en b) hígado de todas las especies analizadas.

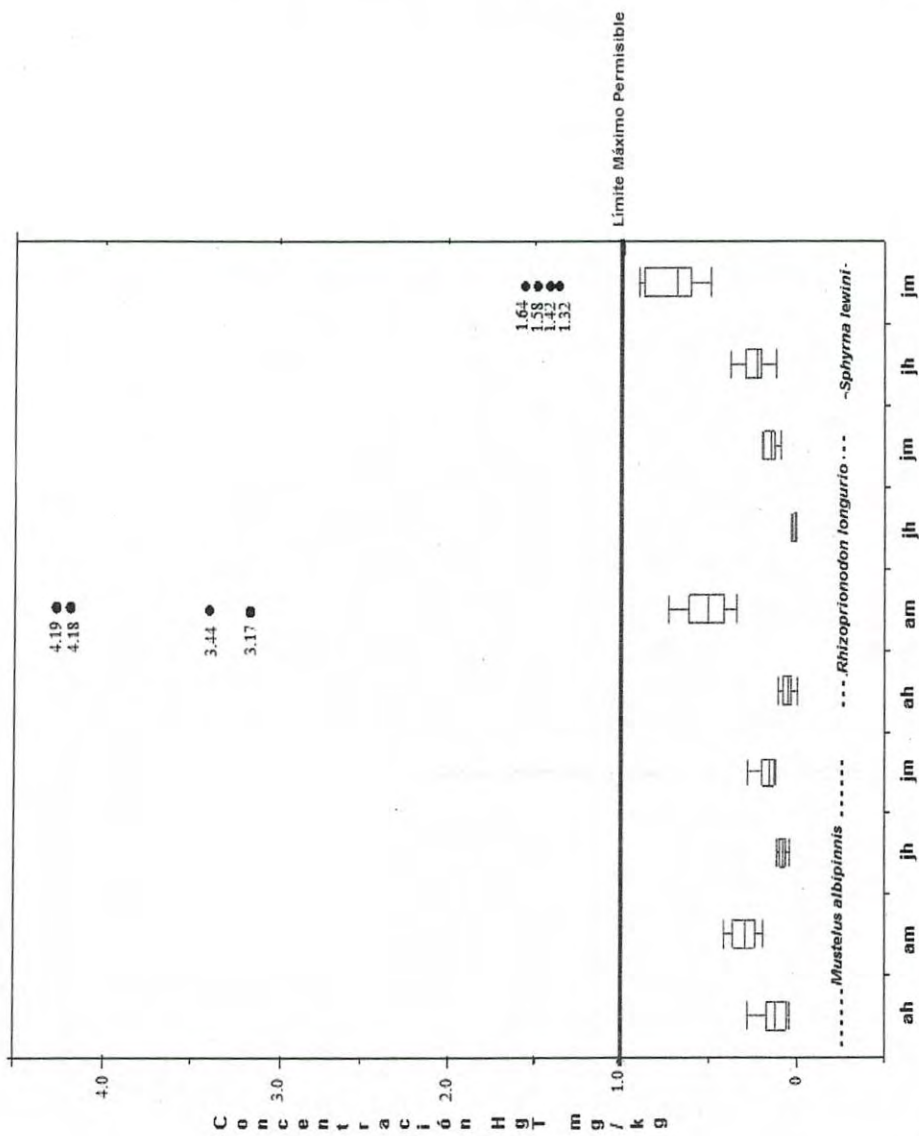


Figura 12. Grafica de cajas de las concentraciones de HgT en hígado y musculo de tiburones de las costas de Sonora y Sinaloa. (ah) adulto-hígado, (am) adulto-músculo, (jh) juvenil-hígado y (jm) juvenil-músculo.



Los valores altos de HgT encontradas en músculo, con respecto a los valores encontrados en hígado de todos los especímenes analizados, podrían ser explicadas debido a que la principal forma de Hg que ingresa a este tejido es MeHg, compuesto que tiene una alta afinidad por el tipo de aminoácidos que constituyen las proteínas del tejido muscular (proteínas ricas en cisteína) (Havelkova *et al.*, 2008). En el hígado la mayoría del Hg que llega se encuentra en forma de Hg inorgánico, el cual en un periodo corto es depurado y MeHg puede llegar al hígado en menor proporción que la forma inorgánica, sin embargo ocurren transformaciones del Hg orgánico a inorgánico con su posterior eliminación (Boening, 2000). Por otro lado, el hígado es muy importante en el metabolismo y eliminación de algunos tóxicos, altas concentraciones en el hígado que en el correspondiente tejido muscular podría sugerir una reciente exposición (Boush y Thieleke 1983)

Se ha observado que la distribución de HgT en tejido de pescado en localidades muy contaminadas y ligeramente contaminadas es diferente. Havelkova *et al.*, (2008) encontraron en pescados que habitaban en áreas muy contaminadas, que el HgT fue depositado preferentemente en hígado, mientras que en áreas ligeramente contaminadas los pescados presentaron mayores niveles en músculo. También este autor sugiere que si las concentraciones de Hg en tejidos exceden 1 mg/kg, el HgT es redistribuido del músculo, lo cual tiende a un incremento de las concentraciones de HgT en el hígado. Sin embargo, este efecto no se observó en los tiburones que presentaron concentraciones mayores a 1 mg/ kg en este estudio, las concentraciones de HgT en hígado mostraron siempre concentraciones bajas tanto en especímenes con bajas y altas concentraciones de HgT en músculo.

### **6.3 Concentración de HgT en tejido muscular**

En la Tabla 6, se muestran las concentraciones de mercurio en músculo de los distintos grupos de especies colectadas en las costas de Sonora y Sinaloa. Un amplio intervalo de concentraciones de mercurio en músculo fueron encontradas en las tres especies evaluadas (0.10-3.36 mg/kg). Las concentraciones de HgT mas altas fueron encontradas en el tejido

muscular de adultos de la especie *R. longurio* (3.36 mg/kg), mientras que en los juveniles de esa misma especie presentaron las concentraciones más bajas (0.175 mg/kg) en músculo.

**Tabla 6. Concentraciones de HgT en tejido muscular de tiburones originarios de las costas de Sonora y Sinaloa.**

Especies	Grupos	Concentración de Hg (mg/kg en base húmeda)		
		Media	D.E.	Intervalo
Tiburón martillo ( <i>Sphyrna lewini</i> )	Juvenil	0.817 <sup>a</sup>	0.33	0.050-1.49
Cazón trompa blanca ( <i>Rhizoprionodon longurio</i> )	Juvenil	0.179 <sup>b</sup>	0.090	0.104-0.452
	Adulto	0.916 <sup>A</sup>	1.03	0.350-3.36
<i>Mustelus albipinnis</i>	Juvenil	0.170 <sup>b</sup>	0.039	0.118-0.282
	Adulto	0.336 <sup>B</sup>	0.132	0.191-0.690

Los valores representan la media del duplicado  $\pm$  desviación estándar. Los valores en los renglones con superíndice distinto (a-b) juveniles y (A-B) adultos, son significativamente diferentes ( $p < 0.05$ ).

En cuanto a las concentraciones de HgT en tejido muscular de juveniles, los especímenes *Sphyrna lewini* capturada en Cospita, Sinaloa, fueron los que presentaron las concentraciones más altas de Hg ( $0.817 \pm 0.33$  mg/kg) mientras que *R. longurio* y *Mustelus albipinnis* recolectados en Bahía de Kino presentaron concentraciones bajas de HgT, no mostrando diferencia significativa entre ellos ( $p < 0.5$ ). También se encontraron diferencias significativas entre las especies del grupo adulto. La media de las concentraciones más altas fue para los adultos de *R. longurio* (0.917 mg/kg).

Las concentraciones de HgT en músculo analizadas en las tres especies mostraron una amplia variación. Esto concuerda con diversas investigaciones donde se han observado un amplio intervalo de las concentraciones de HgT en músculo (Phinno *et al.*, 2002; Adams y McMichael 2003; Mársico *et al.*, 2007; García-Hernández *et al.*, 2007; Escobar-Sánchez *et al.*,

2007). La variación de las concentraciones de HgT en músculo podría ser debido a la variabilidad biológica asociada con la misma especie (edad, talla, fisiología, dieta), influencias geológicas (rocas, sedimentos), condiciones físico-químicas (temperatura del agua, pH, potencial Redox) (Licata *et al.*, 2005).

Basadas en las concentraciones naturales de HgT en peces (0.15 a 0.2 mg/kg) reportadas por Johnels *et al.*, (1967) los niveles de HgT encontrados en la mayoría de los especímenes de tiburón analizados en este estudio estuvieron considerablemente altos. Es común encontrar concentraciones altas de HgT en tiburones y esto puede ser explicado por diferentes factores: su longevidad, lo cual provoca un largo periodo de exposición, baja tasa metabólica común en especies de larga vida, esto puede también disminuir la excreción del HgT. Otro factor importante es que los tiburones son organismos depredadores lo cual también incrementa los niveles de HgT debido a la biomagnificación (Pinho *et al.*, 2002).

Los niveles de HgT encontrados en juveniles de *S. lewini* en este estudio fueron superiores a los encontrados en su congénere *Sphyrna zygaena* (0.44 mg/kg de Hg) de la costa de Santa Catarina al sur de Brasil (Mársico *et al.*, 2007) y en *Sphyrna zygaena* (0.73 mg/kg) colectada en las costas de Baja California Sur (Escobar-Sánchez *et al.*, 2010); por otro lado las concentraciones de HgT observadas en *S. lewini*, colectadas en el Golfo de California, estuvieron de acuerdo al intervalo de valores reportadas por García-Hernández *et al.*, (2007) y para *S. tiburo* de las costas de Florida (Evers *et al.*, 2008). En otro estudio Rúelas-Inzunza y Páez-Osuna (2005), reportaron mayores concentraciones de mercurio en *S. lewini* capturados en Sinaloa que en los colectados en Guaymas, Sonora. Este resultado sugiere la posibilidad de mayores niveles de contaminación por mercurio en Sinaloa que en Sonora. Esto se puede deber a que Cospita, Sinaloa, está localizado en la parte central del estado, lo que permite que sea impactada por efluentes residuales provenientes de la agricultura intensiva de vegetales, granos y caña de azúcar. Plaguicidas y fertilizantes empleados comúnmente en la agricultura contienen ciertas cantidades traza de metales pesados entre ellos mercurio, contaminan los suelos agrícolas y a través de la irrigación o lluvia estos contaminantes son lixiviados y generalmente llegan a los cuerpos de agua convirtiéndose en una fuente potencial de contaminación (INIA, 1990).

Los niveles altos encontrados en los juveniles de *S. lewini* con respecto a los juveniles de *R. longurio* y *M. albipinnis* se pudiera deber a factores ligados a los hábitos alimenticios. Existe una estrecha relación entre la concentración de mercurio y la dieta, cuando se considera el hábitat se deduce que según sea el ambiente donde habita el organismo en estudio, existirán diferentes organismos presa por lo que presentarían diferentes dietas indistintamente de su posición en la cadena alimenticia lo cual afectaría en la concentración de mercurio (Cadena-Cárdenas, 2004). *S. lewini* es un tiburón que habita zonas costeras y oceánicas mientras que *R. longurio* y *M. albipinnis* son tiburones costeros y su dieta se ve limitada a los organismos que habitan dicha zona. Se considera que *S. lewini* es un depredador que consume principalmente presas de hábitat oceánico principalmente cefalópodos. La composición de la dieta de juveniles está dada tanto por cefalópodos de zonas oceánicas, así como presas de hábitos costeros y bentónicos como peces y crustáceos (Estupiñan-Montaña *et al.*, 2009).

Otro aspecto importante que se debe considerar es que la talla de los tiburones de *Sphyrna lewini* es muy cercana a neonatos, *S. lewini* es un tiburón con hábitos vivíparo placentario el HgT puede ser transferido de la madre al feto, esto podría explicar las altas concentraciones en *S. lewini* que en juveniles de *M. albipinnis* y *R. longurio*, altas concentraciones de HgT en elasmobranqueos neonatos fueron encontrados por Gutiérrez-Mejía y cols. (2009).

En juveniles *R. longurio* y *M. albipinnis* colectados en Bahía de Kino, Sonora, presentan concentraciones similares de HgT, esto podría ser explicado debido a que ambas especies fueron capturados en la misma localidad, también podría deberse a la dieta que aunque existen algunas diferencias en los hábitos alimenticios de ambas especies, en la etapa neonato o juvenil, se ve limitada un cierto tipo de organismos debido a su limitada capacidad de atrapar presas más grandes y de diversas especies.

En los adultos de las especies *R. longurio* y *M. albipinnis* se observaron diferencias de las concentraciones de HgT en las especies mencionadas anteriormente, este comportamiento se debe a que existen diferencias en la dieta de ambas especies, que podrían ser más marcadas

en los organismos adultos. *R. longurio* se alimenta de peces (principalmente de los géneros: *Hippocampus*, *Pleuroncodes*, *Synodus*, *Scomber*, *Rhynchoconger*), crustáceos (camarones, jaibas y cangrejos) y moluscos (*Lucina*) (Mejía-Salazar, 2007). La dieta de tiburones del género *Mustelus* se basa principalmente en pequeños crustáceos particularmente camarones (Navia *et al.*, 2006). Diferencias en las concentraciones de HgT también son atribuidas a la diferencia en la abundancia de determinadas especies presa que forman parte de la dieta de cada especie de tiburón, o bien que estas especies presas varíen en su habilidad para ligar metales (Storelli *et al.*, 2002). Lacerda *et al.*, (2000) encontró mayores concentraciones de HgT en tiburones de la especie *Rhizoprionodon lalandei* que en especímenes de la especie *Mustelus higmani*.

*R. longurio* presentó concentraciones similares de HgT a las reportadas para su congénere *R. terraenovae* en las costas de Florida (Adams *et al.*, 2003) y concentraciones bajas de 0.63 mg/kg en especímenes de esa misma especie fueron encontrados en las costas del Golfo de México (Núñez-Noriega *et al.*, 1998). Los bajos niveles de HgT encontrados en adultos de *M. albiginnis* concuerdan a los niveles de HgT encontrados en tiburones adultos de este género en otras investigaciones: *M. norrisi* (0.36 mg/Kg), *M. canis* (0.41 mg/kg) en Brasil (Penedo de Pinho *et al.*, 2002); *M. henlei* (0.18 mg/Kg) en México (García-Hernández *et al.*, 2007). Sin embargo, las concentraciones de HgT en especímenes de *M. albiginnis* del presente estudio son muy bajas a las encontradas en especímenes colectados en zonas impactadas como las costa sur del mar Adriático en Italia en donde se encontraron concentraciones de HgT de 1.03–2.58 mg/kg en *Mustelus mustelus* (Storelli *et al.*, 2010).

#### **6.4 Concentración de HgT en hígado**

El hígado de tiburón es un subproducto que generalmente es empleado para la extracción de aceites, los cuales tienen gran importancia comercial ya que son empleados como fuente de vitamina A y ácidos grasos Omega 3. En el proceso de producción de aceites de pescado, algunos metales pesados entre ellos el Hg se encuentran presentes en el hígado, los cuales son extraídos y concentrados en los productos finales (Smith *et al.*, 2002). Entre

mayor contenido de HgT contenga el hígado mayor será el contenido de Hg en aceites utilizados como suplementos alimenticios.

En el presente estudio se encontraron muy bajas concentraciones de HgT en hígado. Tabla 7, los juveniles de *S. lewini* presentaron las concentraciones más altas con 0.38 mg/kg. Por otro lado, las concentraciones menores fueron presentadas por *R. longurio* con valores de 0.002 mg/kg. Además, se encontraron diferencias significativas de las concentraciones de HgT en hígado entre las especies en estudio en el grupo juvenil. *S. lewini* presentó la media de las concentraciones más altas con 0.25 mg/kg de Hg. En los adultos también las medias de las concentraciones de HgT en hígado de ambas especies presentaron diferencias significativa ( $p < 0.05$ ).

**Tabla 7. Concentración de HgT en hígado de tiburones originarios de las costas de Sonora y Sinaloa.**

Especies	Grupos	Concentración de Hg (mg/kg en base húmeda)		
		Media	D.E.	Intervalo
Tiburón martillo ( <i>Sphyrna lewini</i> )	Juvenil	0.250 <sup>a</sup>	0.069	0.17-0.38
	Juvenil	0.015 <sup>b</sup>	0.008	0.006-0.108
Cazón trompa blanca ( <i>Rhizoprionodon longurio</i> )	Adulto	0.065 <sup>A</sup>	0.052	0.001 -0.22
	Juvenil	0.083 <sup>c</sup>	0.020	0.049-0.116
<i>Mustelus albipinnis</i>	Adulto	0.128 <sup>B</sup>	0.067	0.048-0.283

Los valores representan la media del duplicado  $\pm$  desviación estándar. Los valores en los renglones con superíndice distinto (a-c) juveniles y (A-B) adultos, son significativamente diferentes ( $p < 0.05$ ).

El hígado es el tejido recomendado frecuentemente como indicador biológico de contaminación del agua. Esto puede ser atribuido al importante rol de almacenamiento, redistribución, detoxificación o transformación (Ravera, 2001). Concentraciones bajas de HgT en hígado fueron encontrados en el presente estudio en comparación con otras investigaciones.

Rúelas-Insunza y Páez - Osuna (2005), analizaron HgT en diferentes tejidos de peces y tiburones encontrando las mayores concentraciones en hígado. Marcovecchio *et al.*, (1991) encontraron valores de Hg en hígado de 0.79–2.26 mg/Kg en tres especies de tiburón colectadas en estuario en Bahía Blanca, Argentina.

Sin embargo, los resultados del presente trabajo concuerdan con los niveles bajos de HgT en hígado, reportados por Kureishy *et al.*, (1979); en donde se encontró mayores concentraciones en tejido muscular de peces mientras que en hígado las concentraciones de Hg fueron prácticamente indetectables. Niveles bajos de HgT también fueron reportados en hígado de tiburón *R. terraenovae* del Golfo de México (Núñez-Noriega *et al.*, 1998) y en hígado de raya *Rhinoptera steindachneri* con valores medios de 0.30 mg/kg (Gutiérrez-Mejía *et al.*, 2009). Una explicación a los niveles bajos de HgT en hígado podrían ser a que en este órgano ocurren transformaciones del mercurio orgánico a inorgánico con su posterior eliminación (Boening, 2000). Por otra parte, pudiera ocurrir una mayor captación de metales pesados en los diferentes tejidos de los organismos lo que pudiera provocar una disminución en la concentración de HgT difundida en la circulación sanguínea, lo que también podría reflejarse en la disminución de HgT en el hígado. El hígado es el órgano más grande o más desarrollado en los tiburones, esta característica tal vez permite que este tejido metabolice con mayor rapidez los compuestos de Hg, para luego enviarlo a los tejidos que presentan mayor acumulación (Núñez-Noriega *et al.*, 1998).

### **6.5 Relación entre la concentración de HgT y la talla de los tiburones.**

Para establecer la relación entre las concentraciones de HgT y la talla de las especies de tiburones colectadas se ajustaron tres tipos de modelos: lineal, cuadrático y cúbico. Este análisis muestra que la correlación significativa la proporciona el modelo polinomial de grado 3 entre las concentraciones de Hg y la talla de los tiburones juveniles de *S. lewini*, *R. longurio* y *M. albipinnis* (Figura 13). Sin embargo, no se observó correlación significativa entre la talla

y las concentraciones de Hg en músculo de adultos, tampoco en hígado de juveniles ni adultos de las tres especies mencionadas anteriormente.

Algunos autores han encontrado la presencia de una relación lineal entre las concentraciones de Hg en tejido muscular y la talla de tiburones (Adams y McMichel, 1999; Mársico *et al.*, 2007; Storelli *et al.*, 2005; García-Hernández *et al.*, 2007). Algunas de las investigaciones mencionadas anteriormente presentan sus datos transformados, proceso utilizado para estandarizar o normalizar linealidad en los datos y que implicaría un sesgo en una interpretación de las tendencias de las concentraciones respecto a la talla. En hígado Núñez-Noriega *et al.*, (1998) encontró una relación lineal entre las concentraciones de Hg y la talla de los organismos, esta correlación fue negativa. Gutiérrez-Mejía *et al.*, (2009) observó una relación lineal entre las concentraciones de HgT y la talla de rallas (ancho del disco), sin embargo el coeficiente de regresión encontrado fue muy bajo.

En el presente estudio se evaluó la linealidad de las concentraciones de mercurio tanto en hígado y en músculo para la talla de los organismos analizados, encontrándose que no cumplían los supuestos de linealidad. Posteriormente se evaluaron diferentes tipos de modelos, se encontró que la regresión que mejor se ajustó fue la polinomial grado 3. Un modelo polinomial emplea una ecuación más compleja en la cual podrían estar involucradas otras variables para explicar la variación de nuestra variable dependiente, es decir que las concentraciones de HgT no solamente podrían estar influenciadas por la talla de los organismos, si no que además podrían estar involucradas otras variables. Sin embargo, solo se obtuvo buenos coeficientes en el tejido muscular de tiburones juveniles, en tiburones de talla grande hubo ausencia de correlación. La ausencia de correlación podría ser explicada debido a que algunos peces que tienen una tasa de crecimiento más rápido, el HgT se puede diluir más que acumular durante el crecimiento, lo cual se podría traducir tanto en concentraciones más bajas de metales en organismos más grandes, o la ausencia de una correlación con la longitud (García-Hernández *et al.*, 2007).



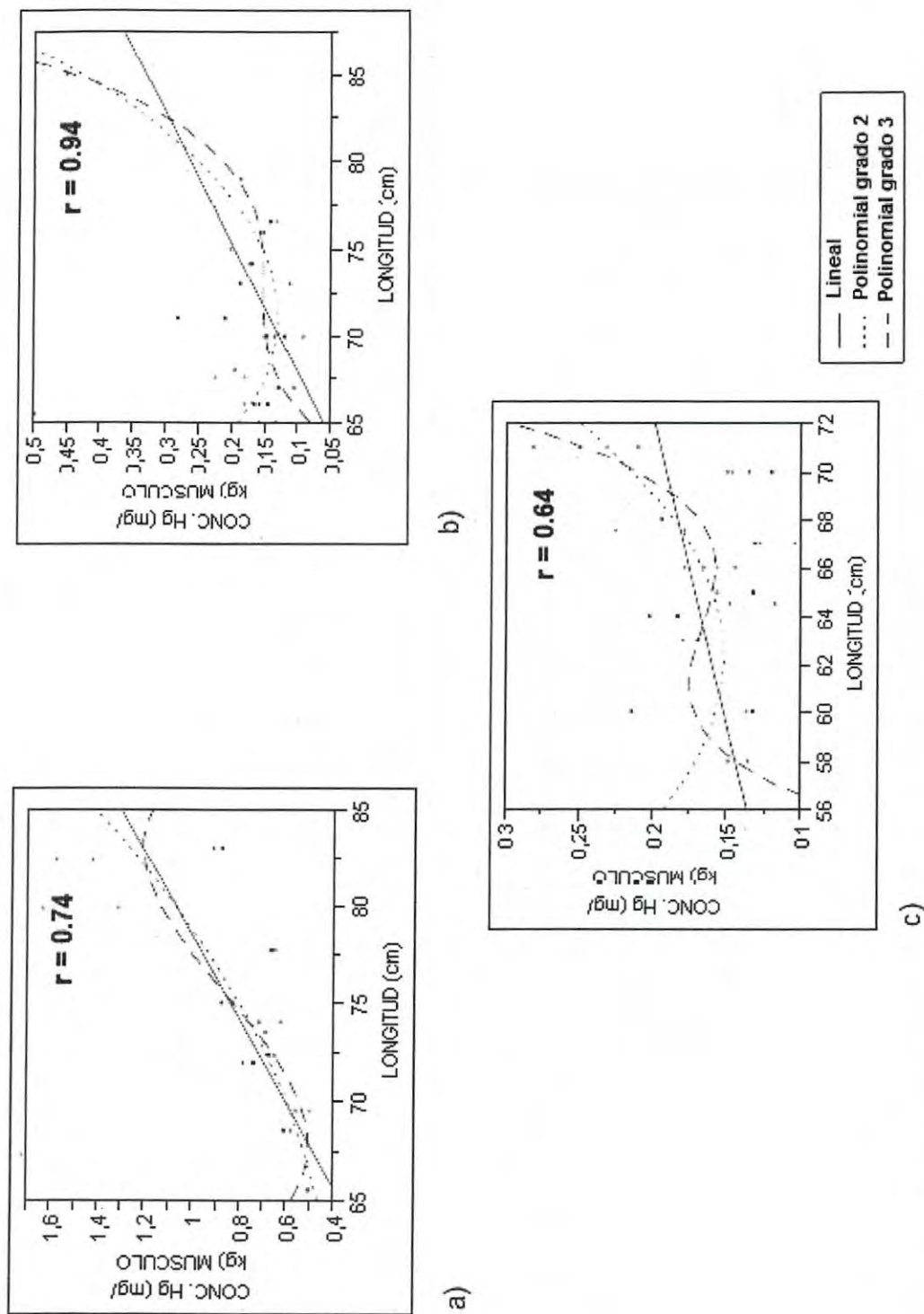


Figura 13. Regresiones polinomiales grado 3, del efecto de la talla sobre las concentraciones de Hg en musculo de tiburones juveniles: a) *Sphyrna lewini*, b) *Rhizoprionodon longurio* y c) *Mustelus albipinnis*.

## 6.6 Estimación del consumo de músculo de tiburón en la población.

Se evaluaron, las concentraciones de HgT, resultado del consumo diario de 100 g de tejido muscular de tiburones de las especies *S. lewini*, *R. longurio* y *M. albipinnis* (Tabla 8). Los datos mostraron que con una ingesta diaria de 100 g de músculo de juveniles de *S. lewini* y de adultos *R. longurio*, implicaba una ingesta de HgT del doble de la recomendación de OMS ( $43 \mu\text{g}\cdot\text{dia}^{-1}$  para una persona adulta de 70 kg). Por otro lado de juveniles de *R. longurio* y de *M. albipinnis* se tendría que consumir cantidades mayores de 200 g para superar dicho nivel.

En México se estima que el consumo de pescado no supera los 100 g diarios, sin embargo existe un alto riesgo de superar los límites de ingesta diaria de  $43 \mu\text{g}$  en poblaciones aledañas a las zonas costeras donde su dieta se basa principalmente en productos de pescado y derivados. En estas regiones generalmente existe un alto consumo diario de tiburón principalmente en temporada de captura pudiendo alcanzar el límite de exposición inclusive en los juveniles de *R. longurio* y *mustelus albipinnis*.

Por otro lado, aunque se necesita consumir cantidades de alrededor de 250 g de músculo en juveniles de estas dos últimas especies mencionadas anteriormente para superar el límite de ingesta diaria y presentar síntomas de intoxicación, algunas personas dependiendo de sus hábitos alimenticios, podrían superar la ingesta por su alto consumo de tiburón. Para presentar un cuadro de intoxicación, además de consumir periódicamente mayores porciones que las recomendadas en la Tabla 8, se requiere de otros factores como la actividad del tóxico una vez ingerido, edad, estado nutricional, resistencia inmunológica, condición física del individuo. Estos factores, permiten que el individuo resista o no la ingestión de un elemento que represente cierto riesgo en determinada concentración.

Tabla 8. Estimación de la ingesta diaria de HgT, asumiendo un consumo regular de 100 g diarios de tiburones colectados de las costas de Sonora y Sinaloa.

Especie	Grupos	Concentración de HgT (mg/kg húmeda)	HgT ( $\mu\text{g} \cdot 100 \text{ dia}^{-1}$ )	Cantidad de tiburón (g) equivalente a una ingesta de 43 $\mu\text{g}$ diarios	Longitud (cm)
<i>Sphyrna lewini</i>	Juvenil	0.817	81.7	53	65-83
	Juvenil	0.179	17.9	240	67-85
<i>Rhizoprionodon longurio</i>	Adulto	0.916	91.6	47	107-122
	Juvenil	0.170	17.0	253	55-66
<i>Mustelus albipinnis</i>	Juvenil	0.336	33.6	128	78-86
	Adulto				

## VII. CONCLUSIONES

Se observó que el 35 % de las muestras de tejido muscular de tiburón analizadas supera el límite de precaución (0.5 mg/kg de HgT) y un 7 % excede el límite máximo para consumo humano (1 mg/kg de Hg).

En hígado, las concentraciones de HgT fueron inferiores a las encontradas en tejido muscular y a las reportadas en otros estudios, ninguna muestra superó el límite máximo permisible.

Los juveniles de especie *Sphyrna lewini*, colectada en Cospita, Sinaloa, presentaron las más altas concentraciones de HgT en tejido muscular.

Los adultos de la especie *Rhizoprionodon longurio* capturada en Bahía de Kino, Sonora presentaron las concentraciones más altas de HgT en tejido muscular.

Se encontró una relación polinomial grado 3 entre las concentraciones de HgT en tejido muscular y la talla de los tiburones juveniles *S. lewini*, *R. longurio* y *M. albipinnis*. Por el contrario, no se encontró ningún tipo de relación en las concentraciones de HgT y la talla de los tiburones del grupo adulto, ni en hígado de juveniles ni de adultos de las especies mencionadas anteriormente.

Con 53 g de musculo de juveniles de la especie *S. lewini* y 47 g de adultos de la especie *R. longurio*, se supera la ingesta diaria de HgT recomendada por la OMS (43 µg de Hg).

## VIII. RECOMENDACION

Ciertos aspectos biológicos deben ser tomados en cuenta en próximos estudios para establecer tendencias en la bioacumulación de mercurio en especies de tiburón. Por ejemplo, caracterizar la dieta de cada especie evaluada a través del análisis del contenido estomacal de cada espécimen, como la dieta es influenciada por el tipo de hábitat, y los tiburones son especies migratorias sería importante determinar los sitios de mayor permanencia de cada especie.

Es importante determinar el contenido de Se que ha sido asociado con un efecto protector ante la presencia de altas concentraciones de HgT en ciertos organismos, y de que algunos investigadores mencionan que es seguro comer pescado con altas concentraciones de HgT si la relación de HgT-Se es 1:1.

En futuras investigaciones es importante seguir realizando la clasificación de grupos por etapas de crecimiento para el análisis de las concentraciones de HgT, ya que se observaron mayores concentraciones en especímenes de talla adulta que en juveniles de una misma especie. Esto podría ser útil para establecer medidas de manejo y limitar el consumo de los especímenes más grandes.

Realizar una evaluación de riesgo en poblaciones cercanas a las zonas costeras donde la dieta se basa principalmente en el consumo de mariscos y en las cuales es muy probable que se alcance el límite establecido por la OMS (43  $\mu\text{g}$  de Hg diarios de HgT), inclusive en músculo de tiburones con baja contenido de HgT.

## IX. BIBLIOGRAFIA

- Adams, D.H., McMichael, R.H., (1999). Mercury levels in four species of sharks from the Atlantic Coast of Florida. *Fish. Bull.* 97, 372–379.
- Adams, D. H., R. H. McMichael, Jr., and G. E. Henderson. (2003). Mercury levels in marine and estuarine fishes of Florida 1989–2001. Florida Marine Research Institute Technical Report TR-9. 2nd ed. rev. 57 pp.
- Beckvar, Nancy, Jay Field, Sandra Salazar, and Rebecca Hoff. (1996). *Contaminants in Aquatic Habitats at Hazardous Waste Sites: Mercury*. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 100. Seattle: Hazardous Materials Response and Assessment Division, National Oceanic and Atmospheric Administration. 74 pp.
- Bizzarro, J.J., Smith, W.D., Castillo–Géniz, J.L., Ocampo–Torres, A., Márquez–Fariás, J.F., and Hueter, R.E. (2009). The importance of small coastal sharks (Elasmobranchii, Carcharhiniformes) in the artisanal elasmobranch fishery of Sinaloa, Mexico. *Pan-American Journal of Aquatic Sciences*. 4(4): 513-531.
- Bizzarro, J.J., Smith, W.D., Márquez-Fariás, J.F. Tyminski, J.P., and Hueter, R. E. (2009). Temporal variation in the artisanal elasmobranch fishery of Sonora, Mexico. *Fisheries Research*, (97)1-2: 103-117.
- Bodaly, R. A., V. L. S. Louis, M. J. Paterson, R. J. P. Fudge, B. D. Hall, D. M. Rosenberg and J. W. M. Rudd, (1997). Bioaccumulation of mercury in the aquatic food chain in newly flooded areas. *Experimental Lakes Area Reservoir Project ELARP* 15: 259–287.
- Boush M.G. and Thieleke J.R. (1983). Mercury Content in Sharks. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 30: 284-290.

- Boening D.W. (2000). Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere* 40: 1335-1351.
- Branco V., Cana'rio J., Vale C., Raimundo J. and 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.
- Cadena-Cárdenas L. (2004) Mercurio total en peces elasmobranquios y teleósteos del Golfo de California. Tesis. Instituto Tecnológico del Mar. Guaymas, Sonora. México
- Chicourel, E. L., Tenuta, A., Sakuma, A. M., Zenebon, O., and Amorim, A. R. (1995). Mercurio em pescado comercializado em Sao Paulo-SP, Brasil. *Cienc. Tecnol. Aliment.* **15**:144-149.
- Davis J.A. Yee D. Collins J.N. Schwarzbach S.E. Luoma S.N. (2003). Potential for Increased Mercury Accumulation in the Estuary Food Web. *San Francisco Estuary and Watershed Science*. 1: 1-36.
- Ebinghaus, R., Wilken, R.D., and Gisder, P. (1994). Investigations on the formation of monomethylmercury (11) in the Elbe. *Vom Wasser*. 82, 19.
- Easton M.D, Luszniak D. and Von der Geest E. (2002). Preliminary examination of contaminant loadings in farmed salmon, wild salmon and commercial salmon feed. *Chemosphere*. 46: 1053–1074.
- EC (Environment Canada). (2004). Mercury and the Environment. <http://www.environment-canada.ca/common/HM Loader.js>

TF-160121

- EPA (Environmental Protection Agency). (2000). Method 823-B-00-007. Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use In Fish Advisories, Volume 1: Fish Sampling and Analysis.
- EPA (Environmental Protection Agency). (1996). Method 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices.
- EPA (Environmental Protection Agency). (1991). Method EPA 245.6. Mercury in tissues by cold vapor (CV/AAS).
- Escobar-Sánchez O. Galván-Magaña F. Rosiles-Martínez R. (2010). Mercury and selenium bioaccumulation in the smooth hammerhead shark, *Sphyrna zygaena Linnaeus*, from the Mexican pacific ocean. Bull Environ Contam Toxicol.
- Estupiñan-Montaña C., Cedeño-Figueroa L. y Galván-Magaña F. (2009). Hábitos alimentarios del tiburón martillo *Sphyrna lewini* (Griffith & Smith, 1834) (Chondrichthyes) en el Pacífico ecuatoriano. Revista de Biología Marina y Oceanografía. 44(2): 379-386.
- Español-Cano, S. (2001). Toxicología del mercurio, Actuaciones preventivas en sanidad laboral y ambiental. Programa iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo.
- Evers D.C., Hammerschlag N. and Die D. (2008). Mercury levels in Florida sharks: Interim Report. BioDiversity Research Institute, Gorham, Maine. Report BRI 2008-02:1-16.
- Fitzgerald W., Engstrom D., Mason R. y Nater E. (1998). The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. Environmental science and technology. 32: 1-7.
- Fitzgerald W.F. and Clarkson. (1991). Mercury and monomethylmercury: present and future concerns. Environmental Health Perspectives. 96: 159-166.



- Garcia-Hernandez J., Cadena-Cardenas L., Bentancourt-Lozano M., Garcia-de-la Parra L.M., Garcia-Rico L. y Marquez-Farias F. (2007). Total mercury content found in edible tissues of top predator fish from the Gulf of California, Mexico. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 89(3): 507–522.
- Gomez F.A., Vieira F.V., Veiga C.C., Teixeira L.R. y Santana S.F. (2004). Total Mercury in the Night Shark, *Carcharhinus signatus* in the Western Equatorial Atlantic Ocean. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. 47: 629-634.
- Goyer, R.A. y Clarkson, T.W. (2005). Efectos tóxicos de los metales. En Klaassen, C.D. y Watkins III, J.B. (Eds.). Casarett y Doull. *Fundamentos de toxicología (pp. 354-367)*. Madrid: McGraw-Hill Interamericana.
- Gutiérrez-Mejía E., Lares M.L. and 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. *Bull Environ Contam Toxicol*. 83:230–234.
- Havelkova M., Dusek L., Nemethova D., Poleszczuk G. and Svobodova Z. (2008). Comparison of Mercury Distribution Between Liver and Muscle – A Biomonitoring of Fish from Lightly and Heavily Contaminated Localities. *Sensors*. 8: 4095-4109.
- Hueter, R.E., Fong, W.G., Henderson, G., French, M.F. and Manire, C.A., (1995). Methylmercury concentration in shark muscle by species, size and distribution of sharks in Florida coastal waters. *Water Air Soil Pollut*. 80: 893–899.
- IGME, (Dirección General de Política Energética y Minas). (2003). Panorama minero, mercurio.
- INE-SEMARNAP, (Instituto nacional de ecología y Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca). (2000). Diagnostico de mercurio en México.

- INE-SEMARNAP, (Instituto nacional de ecología y Secretaria de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca). (1996). Lo que usted debe saber sobre el mercurio y su situación en america del norte.
- INIA, (Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria). (1990). Fuentes de contaminación con residuos de plaguicidas organoclorados y metales pesados en sectores agrícolas.
- INP (Instituto Nacional de la Pesca). (1999). La pesquería de tiburones del Golfo de California.
- INP (Instituto nacional de la pesca). (2006). Distribución y migración de tiburones pelágicos en el golfo de California y sus zonas adyacentes.
- Johnels A.G., Westermark W., Berg P., Person I. and Sjostrand B. (1967). Pike (*Esox lucius* L.) and some other aquatic organisms in Sweeden as indicators of mercury contamination in the environment. *Oikos* 18:323-333.
- Kaneko J.J. and Ralston N.V.C. (2007). Selenium and mercury in pelagic fish in the Central North Pacific near Hawaii. *Biol Trace Elem Res* 119: 242-254.
- Khaniki, G.R.J., Alli I., Nowroozi E. and Nabizadeh R. (2005). Mercury contamination in fish and public health aspect: A review. *Pakistan Journal of Nutrition* 4(5): 276-281.
- Kureishy TW, George MD, Sen Gupta R. (1979). Total mercury content in some marine fish from the Indian Ocean. *Mar Pollut Bull.* 10:357-60.
- Lacerda, L.D., Paraquetti, H.H.M., Marins, R.V., Rezende, C.E., Zalmon, I.R., Gomes, M.P., Farias, V., (2000). Mercury content in shark species from the south-eastern Brazilian coast. *Rev. Brasil. Biol.* 60 (4), 571-576.

- Licata P., Trombetta D., Cristani C.N., Martino D., Calo M. and Naccari F. (2005). Heavy metals in liver and muscle of bluefin tuna (*Thunnus thynnus*) caught in the straits of Messina (Sicily, Italy). *Environmental Monitoring and Assessment*. 107: 239–248.
- Lutter, R. and Irwin, E. (2002). Mercury in the Environment: A Volatile Problem. *Environment*. 44(9): 24-41.
- Marcovecchio J.E. Moreno V.J. and Perez A. (1991). Metal accumulation in tissues of sharks from the Bahía Blanca estuary, Argentina. *Marine Environmental Research*. 31: 263-274.
- Márquez-Farías, J. F. 2002. The artisanal ray fishery in the Gulf of California: Development, Fisheries Research and Management Issues. *Shark News* 14, July 2002. pp.
- Mársico E.T., Machado M.E.S., Knoff M. and Sao Clemente S.C. (2007). Total mercury in sharks along the southern Brazilian Coast *Arq. Bras Med Vet Zootec* 59:1593–1596.
- Mejía-Salazar L.A. (2007). Biología reproductiva del Cazón bironche *Rhizoprionodon longurio* (Jordan & Gilbert, 1882) en el pacifico mexicano. Tesis de maestria CICIMAR-IPN. 4pp.
- Melanson, F.S., Lewandrowski L.E., Flood, G.J., Lewandrowski K.B. (2005). Measurement of Organochlorines in commercial over-the-counter fish oil preparations, implications for dietary and therapeutic recommendations for Omega-3 Fatty Acids and a review of the literature. *Arch. Pathol. Lab. Med.* 129:74–77.
- Moore J.C. (2000). A Review of Mercury In The Environment (Its Occurrence In Marine Fish). Office of Environmental Management.

- Navia A., Giraldo A. and Mejía-Falla P. (2006). Notas sobre la biología y dieta del toyo vieja (*Mustelus lunulatus*) en la zona central de pesca del Pacífico colombiano. *Investigaciones Marinas*. 34(2):217-222.
- Núñez-Noriega G., Bautista-Ordoñez J. y Rosiles-Martinez. (1998). Concentración y distribución de mercurio en tejidos del cazón (*Rhizoprionodon terraenova*) del golfo de México. 29 (1):15-21.
- Pacyna E.G.; Pacyna J.M.; Steenhuisen F. and Wilson S. (2006). Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment*. 40: 4048-4063.
- Parizek J and Ostadalova I (1967) The protective effect of small amounts of selenite in sublimate intoxication. *Experientia* 23(2):142–143
- Pinho, A.P., Guimaraes, J.R.D., Martins, A.S., Costa, F.P.A.S., Olavo, G., Valentin, J., (2002). Total mercury in muscle tissue of five shark species from Brazilian offshore waters: effects of feeding habitat, sex and length. *Environ. Res. A* 89, 250–258.
- Pinho, A. P. (1998), Mercúrio total em elasmobrânquios e teleósteos da costa leste do Brasil. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro. 94 pp
- PNUMA (Programa Nacional de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente). (2008). Informes sobre la oferta y la demanda actuales de mercurio, con inclusión de proyecciones en las que se tiene en cuenta la eliminación gradual de la minería primaria de mercurio.
- PNUMA (Programa de las Naciones unidas para el Medio Ambiente). (2005). Evaluación mundial del mercurio.

- Rada, R. G., Wiener, J. G., Winfrey, M. R., and D. E. Powell. (1989). Recent increases in atmospheric deposition of mercury to north-central Wisconsin lakes inferred from sediment Analyses. *Arch. Envir. Contam. Toxicol.* 18, 175.
- Ralston N.V.C., Blackwell I.I. and Raymond. (2007). Importance of molar ratios in selenium-dependent protection against methylmercury toxicity. *Biol Trace Elem Res* 119:255-168.
- Ratcliffe H.E., Swanson G.M. and Fischer L.J. (1996). Human exposure to mercury: A critical assessment of the evidence of adverse health effects. *J. Toxicol. Environ. Health.* 49:221–270.
- Ravera O. (2001). Monitoring of the aquatic environment by species accumulator of pollutants: a review. *J. Limnol.* 60(1):63-78.
- Reyes-Gil R.E. (1999). Las metalotioninas como biomarcadores moleculares de la contaminación por metales pesados en organismos acuáticos. *Interciencia.* 24 (6): 366-371.
- Ruelas-insunza J. and Paez-Osuna F. (2005) Mercury in fish and shark tissues from two coastal Lagoons in the gulf of California, Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 74:294-300.
- Stortelli M.M., Giacomini-Stuffler R. and Marcotrigiano G. (2002). Mercury accumulation and speciation in muscle tissue of different species of sharks from Mediterranean sea, Italy. *Bull. Environment. Contam. Toxicol.* 68:201-210.
- Storelli M.M., Ceci E. and Marcotrigiano G.O. (1998). Comparative study of heavy metal residues in some tissue of the fish *Galeus melastomus* caught along the Italian and Albanian coasts. *Rapp Comm Int Mer Mediterranee* 35:288-289

- Storelli, M.M., Busco, V.P. and Marcotrigiano G.O. (2005). Mercury and Arsenic Speciation in the Muscle Tissue of *Scyliorhinus canicula* from the Mediterranean Sea. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 75:81–88.
- Stein E., Cohen Y. and Winer A. (1996). Environmental distribution and transformation of mercury compounds. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 26(1):1-43.
- Tomazelli A.C., Martinelli L.A., Krug F.G., Santos D., Ruffini I., Camargo P.B. and Horvat M.(2007). Mercury Distribution in Medium-Size Rivers and Reservoirs of the São Paulo State (Southeast Brazil). *Environ. Qual.* 36:478–486.
- Ullrich S., Tanton T. and Svetlana A. (2001). Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* 31(3):241-293.
- Yarto-Ramírez M., Gavilán-García A. y Castro-Díaz J. (2004). La contaminación de mercurio en México. *Gaceta ecológica.* 72:21-34.
- Zhang T. and Hsu-Kim H. (2010). Photolytic degradation of methylmercury enhanced by binding to natural organic ligands. *Nature Geoscience.* DOI: 10.1038/NGEO892.
- WHO. (1989). Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants. In “WHO Food Additives Series,” Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK.
- WHO. 1995. Methylmercury. In “Environmental Health Criteria”. World Health Organization. Ginebra.

## ANEXO 1

### Manual de muestreo

#### 1.1 Toma de muestra (pescados)

Esta sección brinda información sobre el procedimiento de laboratorio para recepción de muestra, cadena de custodia, procesamiento, distribución, análisis. Haciendo énfasis para asegurar (1) que la integridad de la muestra sea preservada durante todas las fases de toma de muestra y análisis (2) análisis químico sea desarrollado efectivo en cuanto a costo y conociendo los objetivos del programa de control de calidad.

#### 1.2 Recepción de muestra y cadena de custodia

La trasportación de las muestras del campo, podría ser coordinado por el equipo supervisor de muestreo y por el laboratorio supervisor responsable del procesamiento de la muestra y su distribución. Un registro de cadena de custodia debe ser mantenido así la posesión y tratamiento de cada muestra pueda ser trazado del tiempo de recolección a través del análisis y disposición final. Las muestras podrían ser llevadas o enviadas en contenedores sellados acompañados por una copia de la cadena.

#### 1.3. Procesamiento de la muestra

Se debe tener cuidado en el procesamiento de la muestra para evitar la contaminación. Se ha demostrado que la contaminación de las muestras de pescado se lleve a cabo en esta etapa a menos que el proceso de disección se ha realizado de la manera más cuidadosa y en buenas condiciones de limpieza. Las principales fuentes de contaminación incluyen al polvo, instrumentos, utensilios, superficies de trabajo y contenedores que puedan tener contacto con las muestras. Todo el procesamiento de la muestra (fileteado, remoción de otros tejidos comestibles, homogenización, composición) podría ser hecho en un apropiado laboratorio bajo condiciones de limpieza. Como algunas recomendaciones estos laboratorios deberían de tener filtros de aire; se debería de tener evaluaciones periódicamente para verificar que las áreas están libres de metales u otros contaminantes; todos los instrumentos o contenedores empleados para el procesamiento de la muestra podrían ser materiales que puedan ser de fácil limpieza para evitar que sean fuentes potenciales de contaminación.

Para evitar la contaminación cruzada, todo el equipo usado en el procesamiento (disección, homogenizado y composición) puede ser limpiado meticulosamente antes de cada preparación de la muestra. Para verificar la eficiencia de la limpieza podría ser documentada a través del procesamiento de un blanco. Si los pescados tienen una adecuada talla, filetes individuales pueden ser separados y preparados para análisis de metales de muestras duplicadas.

#### **1.4 Muestras para análisis orgánicos**

Equipo usado en el procesamiento de muestras para análisis orgánicos puede ser de acero inoxidable, aluminio, vidrio borosilicato, teflón (politetrafluoroetileno), cerámica o cuarzo (Tabla 1). Las superficies de plástico (polipropileno o polietileno), guantes o contenedores son fuentes potenciales de contaminación por orgánicos y no podrían ser usados. La obtención de los filetes puede ser hecha sobre tablas de corte de vidrio o teflón que son apropiadamente limpiadas entre cada pescado o tablas de corte cubiertas con papel aluminio que es remplazado después de cada proceso de fileteado. Estos pueden ser obtenidos con utensilios de acero inoxidable resistentes a la corrosión o de cuarzo y con cuchillos con hojas de titanio y mangos de teflón. Los filetes ya homogéneos pueden ser almacenados en contenedores vidrio borosilicato, cuarzo, teflón.

En cuanto a la limpieza del material, los utensilios pueden ser lavados con solución detergente, enjuagados con agua de la llave y sumergidos en isopropanol y acetona, y enjuagados posteriormente con agua desionizada o libre de compuestos orgánicos. Las superficies de trabajo pueden ser limpiadas con acetona e isopropanol y lavadas con agua destilada. Los cuchillos u otros utensilios podrían ser limpiados con isopropanol o acetona.



**Tabla 1. Recomendaciones para recipientes contenedores, preservación y tiempo de retención para pescados, moluscos y tortugas.**

Analito	Matriz	Recipientes contenedores	Almacenamiento	
			Preservación	Tiempo de retención
Mercurio	Tejidos(filetes y porción comestibles, homogéneos)	Plástico, vidrio borosilicato, cuarzo, teflón.	Congelación a $\leq 20^{\circ}\text{C}$	28 días
Otros metales	Tejidos(filetes y porción comestibles, homogéneos)	Plástico, vidrio borosilicato, cuarzo, teflón.	Congelación a $\leq 20^{\circ}\text{C}$	6 meses
Orgánicos	Tejidos(filetes y porción comestibles, homogéneos)	Vidrio borosilicato, teflón, cuarzo, papel aluminio	Congelación a $\leq 20^{\circ}\text{C}$	1 año
Metales y orgánicos	Tejidos(filetes y porción comestibles, homogéneos)	Vidrio borosilicato, cuarzo, teflón	Congelación a $\leq 20^{\circ}\text{C}$	28 días (mercurio); 6 meses (otros metales); 1 año (para orgánicos)
Lípidos	Tejidos(filetes y porción comestibles, homogéneos)	Plástico, vidrio borosilicato, cuarzo, teflón	Congelación a $\leq 20^{\circ}\text{C}$	1 año

### 1.5 Muestras para el análisis de metales.

El equipo empleado en el procesamiento de las muestras para análisis de metales podría ser de cuarzo, teflón, cerámica o plástico. Los contaminantes que predominan en el acero inoxidable son cromo y níquel; si estos metales no se van a determinar se pueden utilizar ese tipo de material que teniendo cuidado que sean resistentes a la corrosión. El material de cuarzo es ideal pero muy costoso. Para los contenedores el borosilicato es preferido sobre el plástico. Los cuchillos con hojas de titanio y mangos de teflón son los recomendados para hacer la disección. La obtención de los filetes puede ser llevada a cabo con tablas de vidrio o teflón que son limpiadas adecuadamente entre cada muestra o tablas de cortar que son cubiertas con papel aluminio que es cambiado después de cada muestra. Y los filetes homogéneos pueden ser almacenados en contenedores de plástico, vidrio, cuarzo o teflón.

Respecto a la limpieza del material, utensilios y contenedores deberían ser limpiados cuidadosamente con una solución detergente, enjuagados con agua de la llave, puestos en remojo con ácido, y después enjuagados con agua libre de metales (desionizada). Contenedores de cuarzo, teflón vidrio o plástico deberían ser puestos en remojo en una solución al 50% de ácido nítrico durante 12 a 24 horas. Nota: el ácido utilizado debe ser al menos grado reactivo. Partes de acero inoxidable pueden ser limpiados como lo establecido para el vidrio o plástico omitiendo lo del remojo en ácido.

## **1.6 Procesamiento de la muestra**

Procesamiento de las muestras para la obtención de los filetes homogéneos, pasos involucrados:

- Inspección individual del pescado
- Peso individual del pescado
- Determinación de sexo y edad (opcional)
- Exanimación de cada pescado para anomalías morfológicas (opcional)
- Remoción de escamas y piel
- Disección (filetes)
- Peso de los filetes
- Homogenización de los filetes
- Preparación de la muestra homogénea

Todo el pescado debe ser enviado o llevado al laboratorio para el procesamiento de la muestra en hielo 24 horas después de la recolección de la muestra. Los filetes deben ser obtenidos 48 horas después de la recolección. Idealmente el pescado no debería ser congelado previo a la disección por que el congelamiento podría causar la ruptura de los órganos internos y contaminar el músculo comestible. Sin embargo si la disección no puede ser llevada dentro de las 48 horas, todo el pescado puede ser congelado en el sitio de muestreo enviado al laboratorio de procesado en hielo. En el laboratorio las muestras pueden ser llevadas a 20°C para almacenamiento hasta el fileteado. El pescado podría ser parcialmente descongelado previo a la disección. Nota: si el tejido es contaminado por la ruptura de órganos internos

durante el congelamiento se puede eliminar esa muestra o alternativamente, el filete puede ser lavado con agua desionizada.

### **1.7 Proceso de quitar escamas y piel**

Separar el material utilizado para quitar la piel y para obtención de los filetes. En caso de las escamas la eliminación de estas debería ser previa a la obtención de filetes. En caso de los pescados sin escalas la piel debería ser quitada también antes del fileteado. Para la remoción de las escamas se puede hacer sobre una tabla de vidrio o teflón o cubierta con papel aluminio cambiado entre muestras, se pueden utilizar cuchillos de acero inoxidable, cerámica o titanio. Se debe lavar las tablas y los cuchillos con agua destilada entre cada muestra para evitar la contaminación cruzada; si la tabla de cortar es cubierta con papel aluminio se debe cambiar entre cada muestra como se ha venido mencionando anteriormente. La piel puede ser removida del pescado aflojando la piel justo detrás de las agallas empujando con ayuda del pulgar y la navaja o con pinzas. Una vez que se eliminan las escamas y la piel el pescado se enjuaga por fuera con agua de ionizada.

### **1.8 Fileteado**

Previo al fileteado las manos deben lavarse con jabón y enjuagadas con agua de la llave seguido de agua destilada. Pueden utilizarse guantes. La obtención de los filetes puede llevarse a cabo sobre tablas de vidrio, teflón o cubiertas de papel aluminio cambiado entre muestras. Nota: si los filetes tuvieron contacto con algún material o utensilio que tuvo contacto con la perforación de órganos internos del pescado, se puede eliminar la muestra o lavar la muestra con agua de ionizada y hacer el registro pertinente. Si el pescado fue congelado el proceso de fileteado puede llevarse a cabo mientras los cristales de hielo están presentes aun en la muestra, es decir, los filetes deben obtenerse antes de la descongelación total; el pescado debería descongelarse solo al punto donde sea posible hacer una incisión dentro del pescado.

Si los filetes son homogenizados inmediatamente, pueden ser puestas en sus respectivos contenedores, estos pueden ser de plástico. Para facilitar la homogenización, puede ser necesario cortar los filetes en pequeñas piezas usando un cuchillo de acero inoxidable o de

titanio previo a que tome lugar la homogenización. Si los filetes son homogenizados después, pueden ser envueltos en papel aluminio y se etiquetan. Se almacenan a 20° c hasta la homogenización.

### **1.9 Homogenización. Preparación individual**

La homogenización es una etapa importante para garantizar una distribución de contaminantes a lo largo de las muestras de tejidos, para facilitar la digestión y la extracción de muestras, los filetes de cada pescado deben ser homogenizados antes del análisis. Los filetes de pescado de un individuo pueden ser y homogenizados por separado o combinados, según el necesidades de análisis y el tamaño de la muestra. Los filetes deberían ser molidos y homogenizados usando un sistema automático o una licuadora de alta velocidad. Los filetes largos pueden ser cortados en cubos de 2.5 cm con un cuchillo de acero inoxidable o con una sierra de alimentos previo a la homogenización. Las partes de la licuadora o del aparato homogenizador pueden ser de titanio mejor que acero inoxidable. Las hojas o las aspas de acero inoxidable son una fuente de níquel y cromo (debido a la velocidad de abrasión).

El proceso de homogenización es más fácil cuando los tejidos están parcialmente congelados. Las muestras deberían ser molidas hasta que aparentemente estén homogéneas. La molienda de las muestras debería después ser dividida en cuartos, cuartos opuestos mezclados juntos con la mano, y los otros dos de en medio mezclados juntos. El paso de molienda, obtención de cuartos y mezclado con la mano debería ser repetido al menos mas de dos veces. Si en este paso aun están presentes trozos de tejido el proceso de molienda y homogenización debería ser repetida. Nota: la piel sobre el filete son el tipo de muestra recomendada para uso de monitoreos de contaminantes; sin embargo la piel sobre los filetes de algunas especies son muy difíciles de homogenizar. No deberían de permanecer trozos de piel ni de filete en la muestra porque esto no puede ser digerido eficientemente y podría causar sesgo en los resultados analíticos.

### 1.10 Preparaciones del homogenizado compuesto

La homogenización compuesta puede ser preparada de pesos iguales de homogenizados individuales (Tabla 2). El mismo tipo de individuo homogéneo (ya sea el filete simple o combinado) siempre deberían ser utilizados en una determinada muestra. Si los homogenizados individuales han sido congelados, ellos deberían ser descongelados parcialmente re-homogenizados previo al pesado y composición. Los pesos de cada homogenizado individual usados en el homogenizado compuesto deberían ser registrados. Cada homogenizado compuesto debe ser licuado como fue descrito para los homogenizados individuales. El homogenizado compuesto puede ser procesado inmediatamente para el análisis o congelado y almacenado a  $\leq 20^{\circ}\text{C}$ . Es esencial que los pesos de los homogenizados individuales produzcan un homogenizado compuesto de adecuado tamaño para desarrollar los análisis necesarios. Los pesos de los homegizados individuales requeridos para un homogenizado compuesto, basados en el número de pescados se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 2. Pesos de homogenizado individual requeridos para la muestra compuesta**

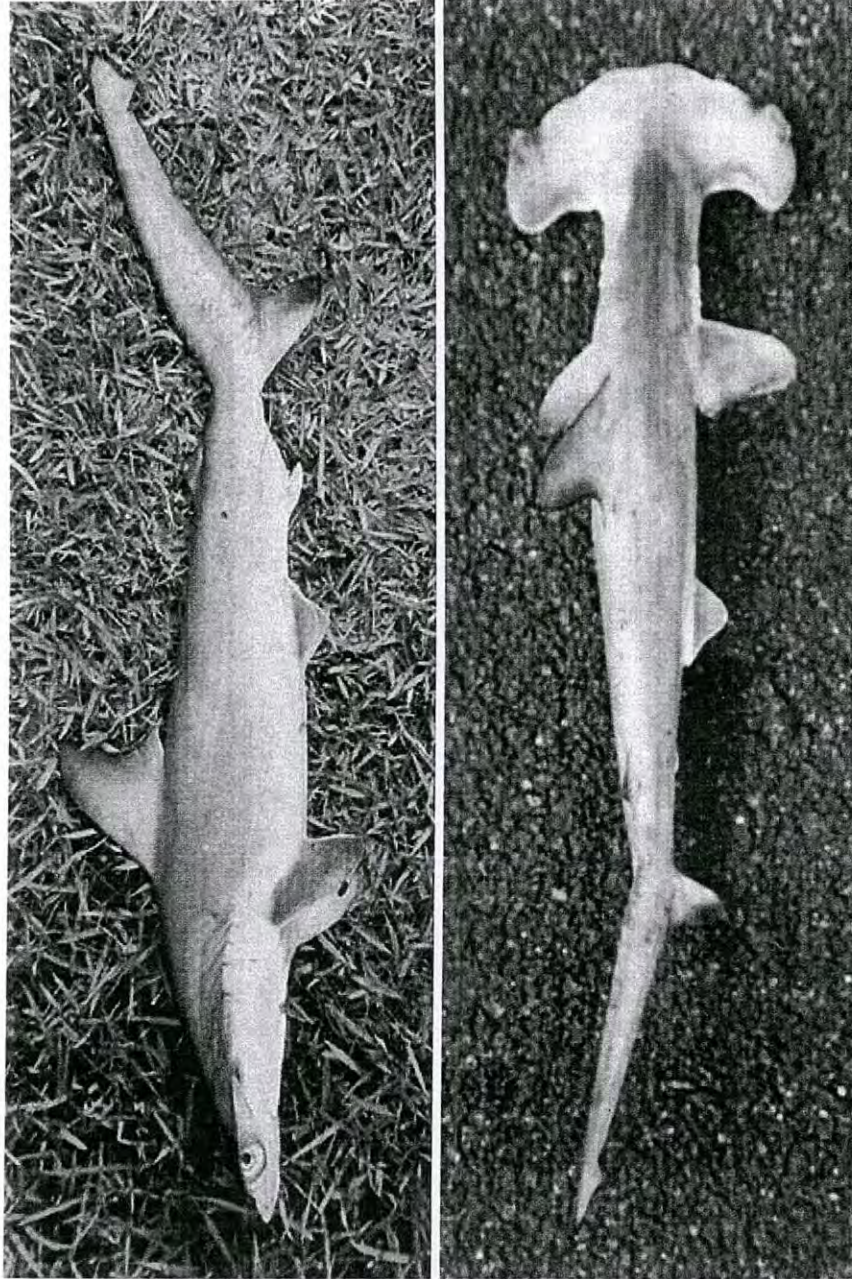
Numero de pescado por muestra compuesta	Peso total homogenizado compuesto		
	100g	200 g	500 g
3	33	67	167
4	25	50	125
5	20	40	100
6	17	33	84
7	14	29	72
8	13	25	63
9	11	22	56
10	10	20	50

#### Referencia.

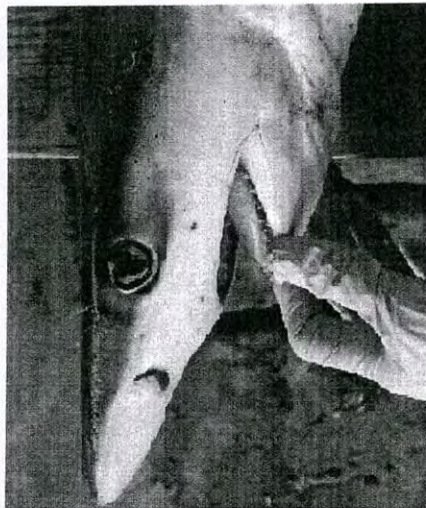
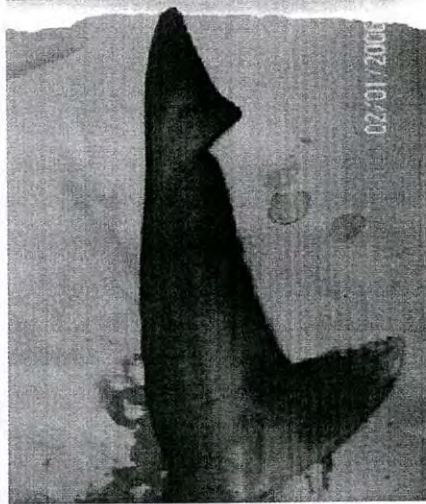
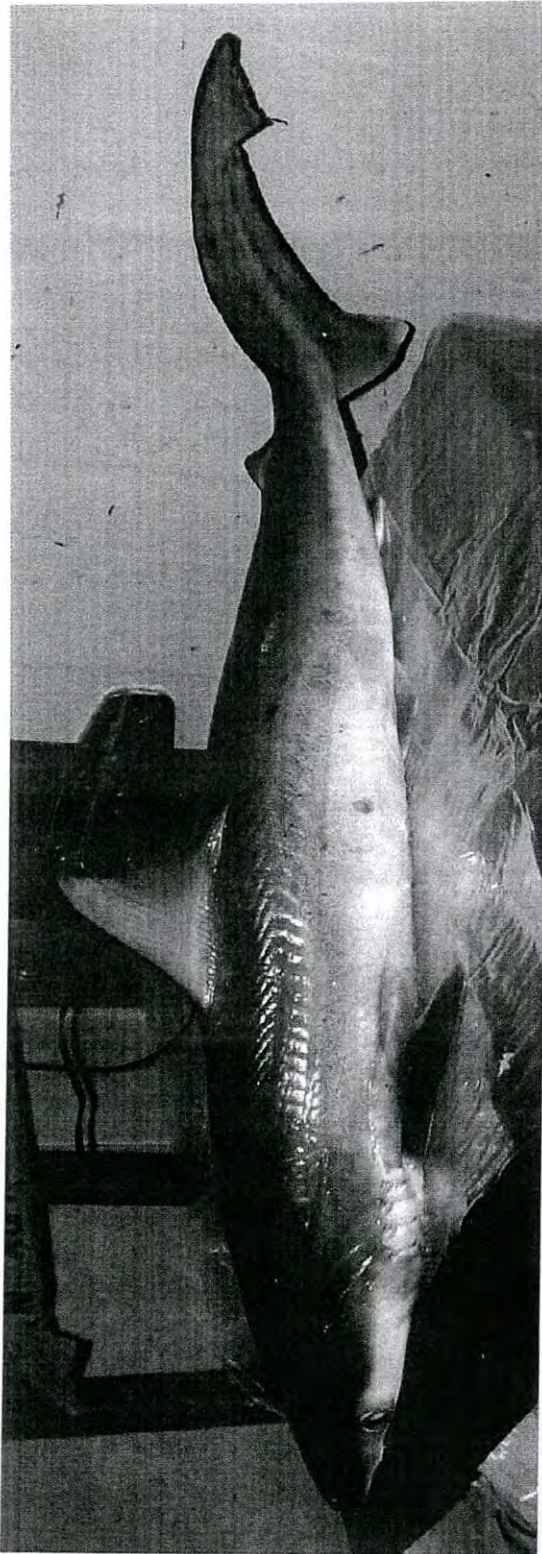
EPA (Environmental Protection Agency). (2000). Method 823-B-00-007. Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use In Fish Advisories, Volume 1: Fish Sampling and Analysis.

**ANEXO 2**

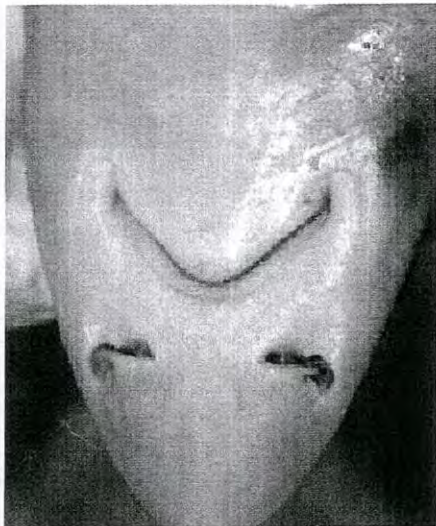
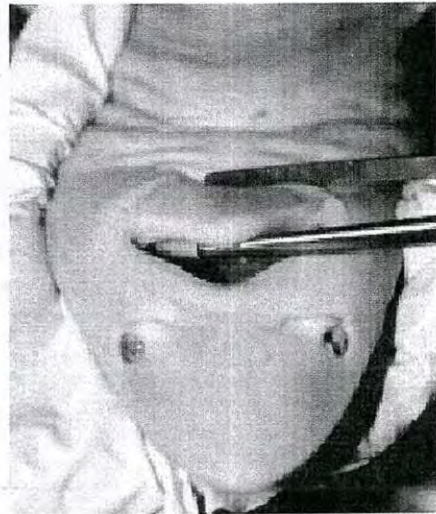
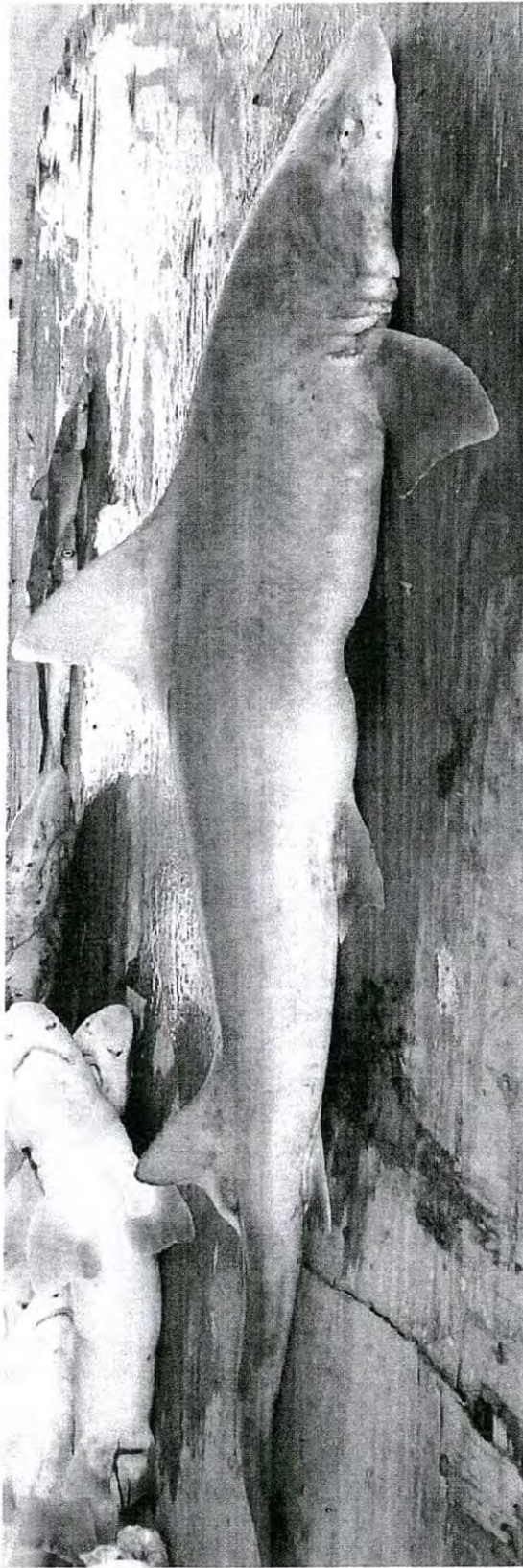
2. Especies colectadas en el presente estudio



*Sphyrna lewini*



*Rhizoprionodon longurio*



*Mustelu*