



Universidad Nacional del Sur

TESIS DE DOCTOR EN BIOLOGÍA

**DINÁMICA DE METALES PESADOS EN EL
MATERIAL PARTICULADO EN SUSPENSIÓN
Y PLANCTON EN AMBIENTES COSTEROS
AFECTADOS POR DESCARGAS DE ORIGEN
ANTRÓPICO**

DIANA MARIEL VILLAGRAN

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2019

Prefacio

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Biología de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Laboratorio de Química Marina del Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), dependiente del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y de la Universidad Nacional del Sur (UNS), y del Departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia (BByF-UNS), durante el período comprendido entre el 1 de abril de 2014 y el 18 de junio de 2018, bajo la dirección del Dr. Jorge E. Marcovecchio (IADO-CONICET/UNS) y la Dra. Melisa D. Fernández Severini (IADO-CONICET/UNS).

Lic. Diana Mariel Villagran

Junio de 2018

Departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/...../....., mereciendo
la calificación de (.....)

A Lucila y Ofelia

Resumen

Los ambientes costeros son áreas con una significativa actividad biogeoquímica, con procesos dinámicos y complejos que dan como resultados ecosistemas altamente productivos. Particularmente los estuarios, son zonas de transición entre la tierra y los océanos y son los responsables del transporte de sustancias, como los metales pesados.

Los organismos planctónicos son constituyentes esenciales de estos ecosistemas, ya que son los responsables de la mayor parte de la producción primaria y secundaria. Estos organismos junto con el material particulado en suspensión (MPS) cumplen roles fundamentales en la dinámica de metales pesados puesto que poseen una gran capacidad de retener y transferir estos elementos potencialmente tóxicos no sólo a nivel espacial, sino también a través de las tramas tróficas.

En el presente estudio se analizó la distribución temporal y espacial de algunos metales pesados, así como también la influencia del Estuario de Bahía Blanca (EBB) en el transporte de estos elementos hacia la plataforma media. Para esto, se determinaron las concentraciones de Cd, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni, Cr y Fe en el MPS, en el microplancton y en el mesozooplancton durante tres períodos, comprendidos entre los años 2012 y 2015, y en cinco sitios ubicados a lo largo del Canal Principal del EBB, uno en la zona más interna, tres próximos a las zonas de descargas de desechos cloacales e industriales y uno próximo a la boca del estuario. Además se evaluó la transferencia trófica de estos metales calculando el Factor de Biomagnificación entre las distintas fracciones.

A partir de los resultados obtenidos fue posible concluir que: 1) el EBB está exportando, al menos gradualmente, cantidades significativas de metales pesados hacia la plataforma media; 2) en este ambiente dichos metales están disponibles para los organismos vivos independientemente de la época del año; 3) el Cd, el Cu, el Pb, el Zn y el Ni se están biomagnificando, pudiendo ser transferidos a niveles tróficos superiores; 4) con los desechos cloacales se vierten grandes cantidades de metales pesados al estuario, constituyendo una fuente continua o cuasi continua de contaminantes.

Abstract

Coastal environments are areas of significant biogeochemistry activity, with dynamic and complex processes resulting in highly productive ecosystems. Particularly the estuaries are transition zones between the land and the oceans and are responsible for the transport of substances, such as heavy metals.

Planktonic organisms are essential constituents of these ecosystems, since they are responsible for most of the primary and secondary production. These organisms together with the suspended particulate matter (SPM) play fundamental roles in the heavy metal dynamics because they have a great capacity to retain and transfer these potentially toxic elements not only at the spatial level, but also through the trophic webs.

In the present study, the temporal and spatial distribution of some heavy metals was analysed, as well as the influence of Bahía Blanca Estuary (BBE) on the transport of these elements to the midshelf. Thus, the concentrations of Cd, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni, Cr and Fe were determined in the SPM, in the microplankton and in the mesozooplankton during three periods, comprised between 2012 and 2015, and in five sites located along the Principal Channel of the EBB: one in the inner zone, three close to the sewage and industrial waste discharge areas, and one close to the mouth of the estuary. In addition, the trophic transfer of these metals was evaluated by calculating the Biomagnification Factor between the different fractions.

From the results it was possible to conclude that: 1) the EBB is exporting, at least gradually, significant amounts of heavy metals to the midshelf; 2) in this environment all metals are available for living organisms during all the year; 3) Cd, Cu, Pb, Zn and Ni are being biomagnified, and they could be transferred to higher trophic levels; 4) large amounts of heavy metals are released with the sewage discharge, constituting a continuous or quasi-continuous source of pollutants.

Índice

Capítulo 1: Introducción general	9
1.1. Introducción	9
1.1.1. Características de los metales pesados y su presencia en los ambientes marinos	9
1.1.2. El rol del material particulado en suspensión en la distribución de los metales pesados	12
1.1.3. El rol del microplancton en la distribución de los metales pesados.....	13
1.1.4. El rol del mesozooplancton en la distribución de los metales pesados	16
1.1.5. Efectos de los parámetros ambientales sobre la dinámica de metales pesados	18
1.1.6. Síntesis de los ciclos biogeoquímicos de metales pesados en estuarios	19
1.2. Antecedentes	22
1.3. Hipótesis	23
1.4. Objetivos	23
Capítulo 2: Metodología.....	25
2.1. Área de estudio	25
2.2. Materiales y métodos	29
2.2.1. Toma de muestras de agua	30
2.2.2. Toma de muestras de microplancton.....	31
2.2.3. Toma de muestras de mesozooplancton.....	30
2.2.4. Medición de los parámetros ambientales	31
2.2.5. Acondicionamiento del material de trabajo	32

2.2.6. Fraccionamiento de las muestras de plancton	32
2.2.7. Filtración y preservación de las muestras	32
2.2.8. Determinación de metales pesados	33
2.3. Análisis estadístico de los datos.....	34
Capítulo 3: Parámetros ambientales.....	36
3.1. Resultados	36
3.1.1. Distribución de los parámetros ambientales.....	36
3.1.2. Análisis estadístico.....	41
3.2. Discusión	44
Capítulo 4: Metales en el MPS	48
4.1. Resultados	48
4.1.1. Distribución de los metales pesados en el MPS.....	48
4.1.2. Análisis estadístico.....	55
4.2. Discusión	60
Capítulo 5: Metales en el microplancton.....	73
5.1. Resultados.....	73
5.1.1. Distribución de los metales pesados en el microplancton.....	73
5.1.2. Análisis estadístico.....	79
5.2. Discusión	85
Capítulo 6: Metales en el mesozooplancton	96
6.1. Resultados	96
6.1.1. Distribución de metales pesados en el mesozooplancton.....	96
6.1.2. Análisis estadístico.....	103

6.2. Discusión	108
Capítulo 7: Evaluación del Factor de Biomagnificación.....	119
7.1. Introducción	119
7.2. Cálculo del Factor de Biomagnificación	121
7.3. Resultados	121
7.4. Discusión	126
Capítulo 8: Conclusiones finales	130
Referencias	133
Agradecimientos	149

Capítulo 1: Introducción general

1.1. Introducción

1.1.1. Características de los metales pesados y su presencia en los ambientes marinos

Los ambientes marinos, y en particular las zonas costeras de la mayoría de las regiones del mundo, están bajo riesgo de contaminación debido al aumento de la migración humana a estas zonas y al consecuente establecimiento de industrias que provocan un uso excesivo de los recursos marinos y eliminan grandes cantidades de desechos (Srichandan *et al.*, 2016). Entre estos contaminantes, los metales pesados causan una gran preocupación debido a su alta toxicidad y a su gran persistencia. Sin embargo, es difícil establecer con precisión qué significa “**metales pesados**” ya que a lo largo del tiempo el término ha recibido numerosas definiciones basadas en diferentes criterios. La palabra “pesado” puntualmente hace referencia a la alta densidad (Appenroth, 2010), que según Kennish (1997) debe ser igual o superior a 5 g cm^{-3} . Sin embargo, esta propiedad física no tiene mucho sentido cuando se trata de estudiar sistemas vivos, especialmente porque los metales o sus aleaciones no son, en la mayoría de los casos, los que reaccionan con los organismos, sino que tienen que combinarse con algún otro elemento o formar complejos. También se los ha definido metales pesados a aquellos que tienen un número atómico mayor o igual a 20.

Además, los metales pesados también son considerados **elementos traza** ya que presentan una concentración en la corteza terrestre menor al 0,1% en peso (Navrátil & Minaøík, 2002). Algunos metales traza, como el Fe, el Mn, el Ni, el Cu y el Zn, son esenciales ya que forman parte de los sistemas vivos, mientras que otros, como el Pb, y el Cr, aparentemente no cumplen ninguna función biológica y pueden ser tóxicos incluso a bajas concentraciones

(Fraústo da Silva & Williams, 2001). En efecto, a altas concentraciones todos los metales son tóxicos para la biota (Kennish, 1991; Souza Machado *et al.*, 2016).

Los metales son constituyentes naturales de la corteza terrestre, siendo las rocas y los suelos las principales fuentes naturales. En los cuerpos de agua pueden ser de **origen natural o geogénico** incluyendo la erosión y desgaste de rocas, lixiviado o lavado lento de suelos/rocas, sedimentación de unidades geológicas dentro de la cuenca, actividades volcánicas, emisiones hidrotermales del mar profundo, o incendios forestales; y/o de **origen antropogénico** es decir, derivados de actividades humanas como desarrollo y crecimiento de centros urbanos, actividades agrícolas-ganaderas, hundimiento de residuos, accidentes de navegación, minería, refinerías-actividades petroleras asociadas, fundición de minerales, galvanoplastia y otras operaciones industriales (Botté *et al.*, 2013). A continuación se detallan los usos industriales más comunes de algunos metales (Moore & Ramamoorthy, 1984; Sutherland, 2000):

Cadmio: en la naturaleza se lo encuentra comúnmente asociado con zinc en carbonatos y minerales de sulfuro. Se obtiene como subproducto del tratamiento metalúrgico del zinc y del plomo, a partir de sulfuro de cadmio. Los principales usos y aplicaciones del cadmio o sus compuestos son: como pigmento en pinturas, esmaltes, plásticos, textiles, vidrios, tintas de impresión, caucho, lacas, etc.; en aleación con cobre, aluminio y plata; en la producción de pilas de cadmio-níquel; como estabilizador de termoplásticos, como el PVC; como “endurecedor” de ruedas y llantas de automóvil; en fabricación de fotoconductores y células solares fotoeléctricas; en electro-latinado; en fabricación de “controles” de reactores nucleares; en asociaciones con (o en la fabricación de) fertilizantes fosfatados.

Cobre: la maleabilidad, la ductilidad, la conductividad, la resistencia a la corrosión, las cualidades aleantes y la apariencia agradable hacen que el uso del cobre sea universal en las industrias de electricidad, construcción, plomería y automotriz. Después del hierro y el aluminio, es el metal más utilizado en el mundo.

Plomo: es uno de los metales más antiguos conocidos por el hombre y, desde la época medieval, se lo ha utilizado en tuberías, materiales de construcción, soldaduras, pintura, municiones y piezas fundidas. Actualmente se lo utiliza en baterías de almacenamiento ácido, en

la fabricación de productos metálicos como municiones, soldaduras, material de fundición y láminas de plomo, como agente antidetonante en gasolinas, en pigmentos y anticorrosivos.

Zinc: la principal aplicación del zinc (cerca del 50% del consumo anual) es el galvanizado del acero para protegerlo de la corrosión. También es usado en la industria aeroespacial para misiles y cápsulas espaciales, en piezas de fundición inyectada en la industria de automoción, en metalurgia de metales preciosos y eliminación de la plata del plomo.

Manganeso: se aplica a las gasolinas sin plomo para aumentar el octanaje del combustible, se usa en las baterías desechables estándares, es esencial para producir el acero inoxidable, el óxido de manganeso se utiliza para oxidar el alcohol bencílico.

Níquel: las propiedades físicas del níquel como la resistencia a la corrosión, alta resistencia y durabilidad en un amplio rango de temperaturas, apariencia agradable, buena conductividad térmica y eléctrica, y la capacidad de aleación son las principales ventajas en casi todos los usos de este metal. Más del 75% del níquel producido se consume en la producción de aleaciones.

Cromo: los tres usos industriales más importantes de este metal son el metalúrgico, el refractario y el químico. La cromita de grado metalúrgico se usa en la producción de ferroaleaciones; la cromita refractaria se usa principalmente en la fabricación de ladrillos refractarios, morteros, pistolas de alta temperatura, hornos eléctricos, en la industria de vidrios; químicamente, los compuestos de cromo se utilizan como pigmentos, y colorantes en la industria textil, agentes curtientes en la industria del cuero, y para la galvanoplastia.

Hierro: El hierro es el metal duro más usado, con el 95 % en peso de la producción mundial de metal. El hierro puro no tiene demasiadas aplicaciones, salvo excepciones para utilizar su potencial magnético. El hierro tiene su gran aplicación para formar los productos siderúrgicos, utilizando éste como elemento matriz para alojar otros elementos aleantes tanto metálicos como no metálicos, que confieren distintas propiedades al material. Se considera que una aleación de hierro es acero si contiene menos de un 2,1 % de carbono; si el porcentaje es mayor, recibe el nombre de fundición de hierro.

En los **océanos**, la mayor parte de los contaminantes llega desde los continentes infiltrándose en suelos para reaparecer en los ríos y cuencas que desembocan en el mar, por vertido directo o por deposición atmosférica. En este contexto, los metales pesados son considerados **contaminantes persistentes** ya que una vez que ingresan al cuerpo de agua receptor no se pueden transformar a sustancias químicas inocuas y ser eliminados del sistema. Particularmente los **estuarios** son ambientes costeros sumamente complejos y dinámicos y han sido tradicionalmente zonas de interés para la ocupación humana ya que proveen múltiples servicios ecosistémicos como el suministro de agua dulce, la pesca, la regulación del clima, la protección costera, la purificación del agua y los tratamientos de residuos (Millennium Ecosystem Assessment, 2005). Además sirven como áreas de reproducción y cría para varias especies, proporcionan hábitat a una gran diversidad de organismos durante la totalidad o parte de su ciclo de vida y se caracterizan por tener una alta productividad biológica. Sin embargo, el hombre ha impactado considerablemente estos ecosistemas con sus asentamientos urbanos, industriales y portuarios, convirtiéndolos en receptores de residuos altamente contaminantes, los metales pesados entre ellos. En este sentido, los estuarios cumplen un papel fundamental en el transporte de contaminantes hacia los océanos ya que generalmente actúan como **trampas geoquímicas**, haciendo que las sustancias disueltas sean transferidas y atrapadas en los sedimentos mediante diversos procesos (Salomons & Förstner, 1984). Más aún, Förstner & Whitman (1979) concluyeron que los estuarios son uno de los ambientes acuáticos más contaminados por metales pesados.

1.1.2. El rol del material particulado en suspensión en la distribución de los metales pesados

En los ambientes acuáticos el **material particulado en suspensión (MPS)** se define como el material que queda retenido en un filtro de membrana de 0,45 μm de poro cuando el agua se pasa a través de éste (Bianchi, 2007; Du Laing *et al.*; 2009; Souza Machado *et al.*, 2016). En la columna de agua las partículas suspendidas, que incluyen sedimentos y seston, pueden permanecer en forma permanente o pasar a formar parte, al menos temporalmente, de los sedimentos de fondo. En este contexto, y teniendo en cuenta que los estuarios poseen grandes cantidades de MPS, estas partículas tienen un papel clave en la disponibilidad, el transporte, el

reciclaje y el destino de los productos químicos en estos ambientes, ya que pueden ser resuspendidas, depositadas y/o regeneradas. Además ofrecen numerosos sitios de adsorción (Salomon & Förstner, 1984) y poseen una elevada reactividad que puede ser modificada en consecuencia a cambios abruptos en la salinidad, el pH, las condiciones redox y la concentración de la materia orgánica disuelta (Turner & Millward, 2002; Fernández Severini *et al.*, 2009; Marcovecchio *et al.*, 2010).

Cuando los metales ingresan a los sistemas acuáticos tienden a unirse rápidamente al MPS ya que existe una gran atracción entre las partículas (que en general tienen carga negativa) y los iones metálicos (con carga positiva) (Förstner & Wittmann, 1979; Souza Machado *et al.*, 2016); y luego por el proceso de sedimentación tienden a acumularse en los sedimentos del fondo. Esta “captación” es el proceso más importante en la regulación de la concentración y distribución de metales en los estuarios y en los ambientes costeros en general (Fernández Severini *et al.*, 2009). De hecho es ampliamente aceptado que la adsorción y la complejación de metales traza por los materiales naturales orgánicos disueltos y particulados son factores críticos que influye en la biodisponibilidad y en la toxicidad en los organismos, y regulan así la concentración residual de iones metálicos disueltos en medios acuáticos (González-Dávila, 1995).

Por último, es importante mencionar que el MPS además de servir de nexo para la transferencia de metales entre la columna de agua y los sedimentos de fondo, controla el impacto biológico de estos elementos ya que permite su incorporación a las redes tróficas (Turner & Millward, 2002).

1.1.3. El rol del microplancton en la distribución de los metales pesados

Los organismos que viven suspendidos en el agua flotando o dotados de escasos elementos de locomoción conforman el **plancton**. Es un grupo muy diverso y en los ecosistemas desempeña una gran variedad de funciones (Richardson, 2008; Dutto, 2013). Particularmente, el **microplancton** (**Figura 1.1**), que es aquella fracción comprendida entre 20 y 200 μm de tamaño (Sieburth *et al.*, 1978), está compuesta principalmente por diatomeas (90%) como parte del **fitoplancton** y tintinidos, ciliados alorricados, rotíferos y dinoflagelados en un porcentaje menor

como parte del **microzooplancton** (Fernández Severini *et al.*, 2017). Específicamente, en el estuario de Bahía Blanca las especies más importantes pertenecen al género *Thalassiosira*, entre las que se destacan *T. pacifica*, *T. eccentrica*, *T. rotula*, *T. anguste-lineata* y *T. curviseriata* (Guinder *et al.* 2010, 2013; López Abbate *et al.* 2015, 2016) (**Figura 1.2**).

El fitoplancton es crucial para el mantenimiento de la vida en la Tierra ya que a través de la fotosíntesis produce alrededor del 50% del oxígeno que respiramos y capta entre el 30 y el 50% del CO₂ que producimos los humanos para luego fijarlo (Morel & Price, 2003). Además, es la base de las tramas tróficas de los ambientes costeros (Twining *et al.*, 2015) ya que constituye el principal alimento para el zooplancton.

Estos microorganismos obtienen todos los elementos necesarios (esenciales) para su crecimiento y división a partir de la fase disuelta. Entre los macronutrientes encontramos a los derivados del nitrógeno (amonio, nitrato y nitrito), del fósforo (fosfato) y del sílice (silicatos) y entre los **micronutrientes** algunos metales traza como el Cd, Fe, el Mn, el Zn, el Cu y el Co (Andrade, 2001; Twining *et al.*, 2015). En efecto, se requiere Fe para muchos procesos, incluida la fijación de C y N, la reducción de nitratos y nitritos, la síntesis de clorofila y el funcionamiento de las cadenas de transporte de electrones durante la respiración y la fotosíntesis. El Zn también está involucrado en numerosas funciones celulares, gracias a que actúa como ácido de Lewis (Frausto da Silva & Williams, 2001; Twining & Baines, 2013). Por otro lado, las funciones de otros metales en la bioquímica celular son más específicas. Por ejemplo, el Mn actúa como cofactor de las enzimas del fotosistema II para tomar O₂ desde el agua (Wolfe *et al.*, 2005); el Cu está involucrado principalmente en la cadena de transporte de electrones fotosintéticas y respiratorias (La Fontaine *et al.*, 2002, Maldonado *et al.*, 2006, Twining & Baines, 2013); el Ni está asociado principalmente con la ureasa y el Co se incorpora a la vitamina B12 (Twining & Baines, 2013).

Para ser incorporados a la célula fitoplanctónica los metales se unen a ligandos en la superficie para luego ser transportados a través de la membrana celular (Andrade, 2001). Es importante mencionar que los **metales esenciales** lo son a bajas concentraciones, mientras que a altas concentraciones se vuelven **tóxicos** y en este sentido, el fitoplancton también **acumula** con cierta frecuencia algunos metales aparentemente no esenciales. Estos metales no esenciales (ej:

Pb y Cr) son incorporados empleando usualmente los mismos mecanismos de los elementos esenciales (Andrade, 2001).

En resumen, por un lado la disponibilidad de ciertos metales puede controlar el crecimiento y el metabolismo del fitoplancton (Boyd *et al.*, 2007; Moore *et al.*, 2013), lo que subsecuentemente afecta los ciclos biogeoquímicos de otros elementos como el C, el N, el P, el S y el Si (Morel & Price, 2003; Twining *et al.*, 2015). Pero por otro lado, el hecho de que en el ambiente los metales estén disponibles para los organismos es suficiente para causar efectos tóxicos (Rainbow, 2002).

Sin embargo, hay que tener en cuenta que las concentraciones de metales pueden variar mucho en función de factores ambientales como la temperatura (Miao & Wang, 2006), la intensidad de la luz (Finkel *et al.*, 2006), el fotoperíodo (Sunda & Huntsman, 2004) y la disponibilidad de macronutrientes (Maldonado & Price, 1996). Además, se ha demostrado que las cantidades de metales varían entre diferentes grupos taxonómicos bajo las mismas condiciones de cultivo (Quigg *et al.*, 2003).

PLANCTON	Femto- (0,02 - 0,2 μm)	Pico- (0,2 - 2 μm)	Nano- (2 - 20 μm)	Micro- (20 - 200 μm)	Meso- (0,2 - 20 mm)	Macro- (2 - 20 cm)	Mega- (20 - 200 cm)	
NECTON						Necton (2 - 20 cm)	Necton (2 - 20 dm)	Necton (2 - 20 m)
Virioplancton	■							
Bacterioplancton		■						
Fitoplancton		■	■	■	■			
Protozooplancton		■	■	■	■			
Metazooplancton				■	■	■	■	■
Necton							■	■

Figura 1.1: Clasificación del plancton. Adaptado de Sieburth *et al.* (1978).



Figura 1.2: Diatomea del género *Thalassiosira* (Baker, 2012)

1.1.4. El rol del mesozooplankton en la distribución de los metales pesados

Los organismos animales del plancton conforman el **zooplankton**. Constituyen el sostén energético de los ecosistemas acuáticos ya que son consumidores esenciales en las redes tróficas, proporcionando la principal ruta de transferencia de materia y energía entre los distintos niveles tróficos (Buskey, 1993; Banse, 1995; Dutto, 2013). El zooplankton incorpora a través de la alimentación, parte del carbono secuestrado desde la atmósfera por los productores primarios (fitoplancton) y lo transfiere a niveles tróficos superiores como moluscos, peces y mamíferos marinos, no sólo de importancia ecológica sino también económica (Lenz, 2000). En consecuencia, al ocupar un lugar de “intermediario”, estos organismos son importantes **indicadores** de las condiciones funcionales generales de los ecosistemas acuáticos (Gagneten & Paggi, 2009). Por todo lo dicho anteriormente, el zooplankton forma parte de los ciclos biogeoquímicos de los metales pesados y es determinante en la transferencia de estos elementos a través de las **tramas tróficas** (Whitfield, 2001; Battuello *et al.*, 2016). Además, en aguas superficiales el plancton puede afectar el **transporte vertical** de los elementos y controlar su tiempo de residencia en los océanos (Fisher *et al.*, 1991). En este sentido, los metales que son incorporados por el fitoplancton desde la fase disuelta, son ingeridos posteriormente por el zooplankton, pudiendo ser asimilados, eliminados en forma de pellets fecales o excretados

nuevamente a la fase disuelta (regeneración). Aquellos metales que son asimilados entran a los ciclos orgánicos y son reciclados en las aguas superficiales. Generalmente estos elementos tienen tiempos de residencia mayores y muestran perfiles verticales similares a los de los macronutrientes, con agotamiento superficial y valores máximos en profundidades intermedias (Fisher, *et al.*, 1991; Reinfelder & Fisher, 1991; Fernández Severini, 2008). A su vez, pueden ser removidos de las aguas superficiales y redistribuidos con restos de las estructuras planctónicas, detrito orgánico, pellets fecales y mudas de los exoesqueletos de los crustáceos, (Fowler & Knauer, 1986; Fisher *et al.*, 1991). Asimismo, la regeneración de metales a la fase disuelta mediada por la actividad microbiana puede incrementar el tiempo de residencia en aguas superficiales (Fernández Severini, 2008).

La fracción del zooplancton comprendida en el rango de tamaño de 0,2 - 20 mm corresponde al **mesozooplancton (Figura 1.1)**. Esta fracción incluye hidromedusas de pequeño tamaño, ctenóforos, quetognatos, apendicularias, doliólidos, huevos y larvas de peces y crustáceos en estadios larvales y adultos. Los crustáceos **copépodos** son considerados el grupo más numeroso y diverso del zooplancton marino y según Schminke (2007) conforman la mayor biomasa animal del planeta. Por otro lado, numerosos estudios han demostrado que los copépodos poseen una gran capacidad para **acumular metales** (Xu & Wang, 2001; Zauke & Schmalenbach, 2006; Fang *et al.*, 2006; Hsiao *et al.*, 2006, 2010, 2011; Fang *et al.*, 2014). En el Estuario de Bahía Blanca, las especies más importantes de esta fracción son los copépodos calanoideos *Acartia tonsa* y *Eurytemora americana*, el cirripedio *Balanus spp.* (en los estadios de larva Nauplius y Cipris) y el decápodo *Cyrtograpsus altimanus* (en el estadio de larva zoea) (Hoffmeyer *et al.*, 2008; 2009) (**Figura 1.3**).

Como ya se mencionó anteriormente, algunos metales como el Cu, el Zn, el Mn y el Fe son esenciales también para el metabolismo del zooplancton, mientras que otros como el Cd y el Pb no lo son. Además, todos los metales, esenciales o no, son tóxicos por encima del umbral de biodisponibilidad y presentan una tendencia a acumularse dentro de estos organismos (Batuello *et al.*, 2016). El Fe por ejemplo es un elemento esencial que es requerido durante la respiración como transportador de electrones dentro de los citocromos (Chen *et al.*, 2011). Sin embargo, Hook & Fisher (2002) han demostrado que la incorporación de ciertos metales a través de la alimentación disminuye la producción de huevos en cladóceros y copépodos marinos.

Cuando se evalúa la calidad ambiental en relación a los elementos traza que contiene el agua de mar, es fundamental tener en cuenta la **biodisponibilidad** de estos elementos ya que su toxicidad depende de ésta (Kahle & Zauke, 2003). Esta fracción biodisponible sólo puede evaluarse determinando la cantidad de metales incorporados en los organismos, que es el objetivo principal de los programas de biomonitoreo (Rainbow, 2002). En este sentido, gracias a su amplia distribución geográfica, su posición trófica, su rápida regeneración poblacional, su enorme biomasa y su alta capacidad para acumular metales traza, los organismos zooplanctónicos son los indicados para usarse en el biomonitoreo de metales en ambientes marinos (Barka *et al.*, 2001; Kahle & Zauke, 2003; Fang *et al.*, 2006; Hsiao *et al.*, 2011; Battuello *et al.*, 2016).

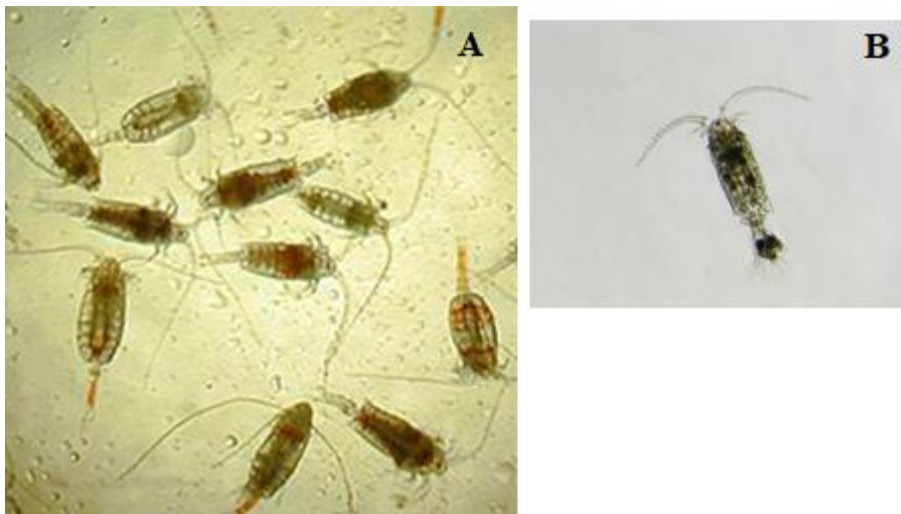


Figura 1.3.: Mesozooplankton del estuario de Bahía Blanca. **A:** *Acartia tonsa*. **B:** *Eurytemora americana*.

1.1.5. Efectos de los parámetros ambientales sobre la dinámica de metales pesados

Las siguientes variables ambientales pueden afectar considerablemente la dinámica y la biodisponibilidad de los metales (Förstner & Witmann, 1983):

Temperatura: el aumento en la temperatura del agua provoca un aumento en el metabolismo general de los organismos y una elevada actividad respiratoria, causando eventualmente un aumento de la toxicidad de los metales.

Oxígeno disuelto: influye considerablemente en las reacciones de óxido-reducción, lo cual determina decisivamente la partición y la biodisponibilidad de los metales.

pH: pequeños cambios en el pH afectan los procesos de adsorción/desorción y provocan la precipitación o la disolución de los metales, así como cambios en la especie química del metal. Generalmente, a bajos pH los metales existen en formas de iones libres, mientras que a pH más altos tienden a precipitar como hidróxidos, óxidos, carbonatos o fosfatos insolubles.

Salinidad: un alto contenido de sales puede alterar los valores de pH del medio y consecuentemente la solubilidad del metal. Normalmente en aguas con mayor salinidad, la concentración de metales particulados suele ser más baja y la toxicidad normalmente disminuye. Por otro lado, aumentos en la salinidad pueden afectar la competencia entre los iones cloruros y las partículas por la complejación de los metales disueltos.

MPS: aumentos en la concentración del MPS favorecen la adsorción, complejación y formación de pares iónicos de metales disueltos debido a un aumento en el número de superficies de interacción.

Compuestos orgánicos: tiene la capacidad de complejar los iones metálicos libres y así reducir su toxicidad.

1.1.6. Síntesis de los ciclos biogeoquímicos de metales pesados en estuarios

Las principales **fuentes de ingreso** de metales a los estuarios son: los cuerpos de agua dulce, como ríos y arroyos, la deposición atmosférica, las aguas subterráneas, las escorrentías difusas, la actividad agrícola y fuentes puntuales como la actividad portuaria y el vertido directo de afluentes urbanos e industriales (Souza Machado *et al.*, 2016). Los metales en su recorrido desde los continentes hacia los sistemas marinos costeros y en última instancia hacia los océanos están sujetos a un gran número de procesos (variaciones en el pH, potencial redox, aumento de

la salinidad, adsorción/desorción), que pueden afectar la distribución de los metales entre las distintas fases y compartimientos.

Los metales pesados en estos ambientes estuarinos interactúan con cuatro reservorios abióticos: el **material particulado en suspensión**, los **sedimentos**, el **agua de columna** y el **agua intersticial**. Por medio de procesos de **adsorción/desorción** y **precipitación/disolución** los metales disueltos interactúan con el MPS. A su vez, el MPS y los sedimentos depositados están relacionados por procesos de **deposición** y **resuspensión**. Los **procesos diagenéticos** que tienen lugar luego de la deposición proveen a las aguas intersticiales de metales pesados, los cuales a partir de mecanismos de difusión, consolidación y bioturbación son capaces de modificar la concentración de metales en las aguas superficiales (Salomons & Förstner, 1984; Fernández Severini, 2008).

La unión del metal con el material en el MPS llevará, en último instancia, a la incorporación de los elementos traza al sedimento. Sin embargo, una vez que los metales son depositados e inmovilizados en los fondos no necesariamente permanecen en ese estado, sino que pueden ser liberados nuevamente como resultado de cambios físico-químicos en el ambiente acuático.

La fracción disuelta de los metales puede ser transportada por la columna de agua vía procesos de **advección** y **dispersión**, mientras que la fracción particulada puede ser transportada en **suspensión** y/o con los sedimentos, procesos que están gobernados por la dinámica sedimentaria que incluyen la **floculación** y la **sedimentación** de las partículas en los sedimentos del fondo (Botté *et al.*, 2013).

Por otra parte, los procesos biológicos pueden influir considerablemente sobre el comportamiento geoquímico de los metales pesados (procesos denominados **biotransformación**) (Fowler & Knauer, 1986). Particularmente, el fitoplancton y el zooplancton son parte esencial en estos ciclos ya que, tal como se mencionó anteriormente, pueden concentrar grandes cantidades de metales a partir de la fase disuelta y/o particulada, y distribuirlo a través de la cadena trófica (Xu & Wang, 2001). El fitoplancton incorpora metales en forma disuelta al citoplasma de la célula o los adsorbe sobre la superficie dependiendo del tipo de metal. Posteriormente pueden pasar a formar parte de los restos biogénicos o ser ingeridos por el

zooplancton. Una vez incorporados por estos herbívoros, los metales pueden ser **asimilados**, **encapsulados en pellets fecales** o **regenerados**. En este último caso, los metales que se encontraban en forma particulada son **excretados** a la fase disuelta, y de esta manera pueden volver a ser incorporados por el fitoplancton (Fernández Severini, 2008). Además los metales pesados pueden ser **bioconcentrados**, **biomagnificados** y **bioacumulados**, procesos que potencian aún más los efectos negativos de estos contaminantes en los ecosistemas.

Todos los procesos descritos en esta sección se detallan en la **Figura 1.4**.

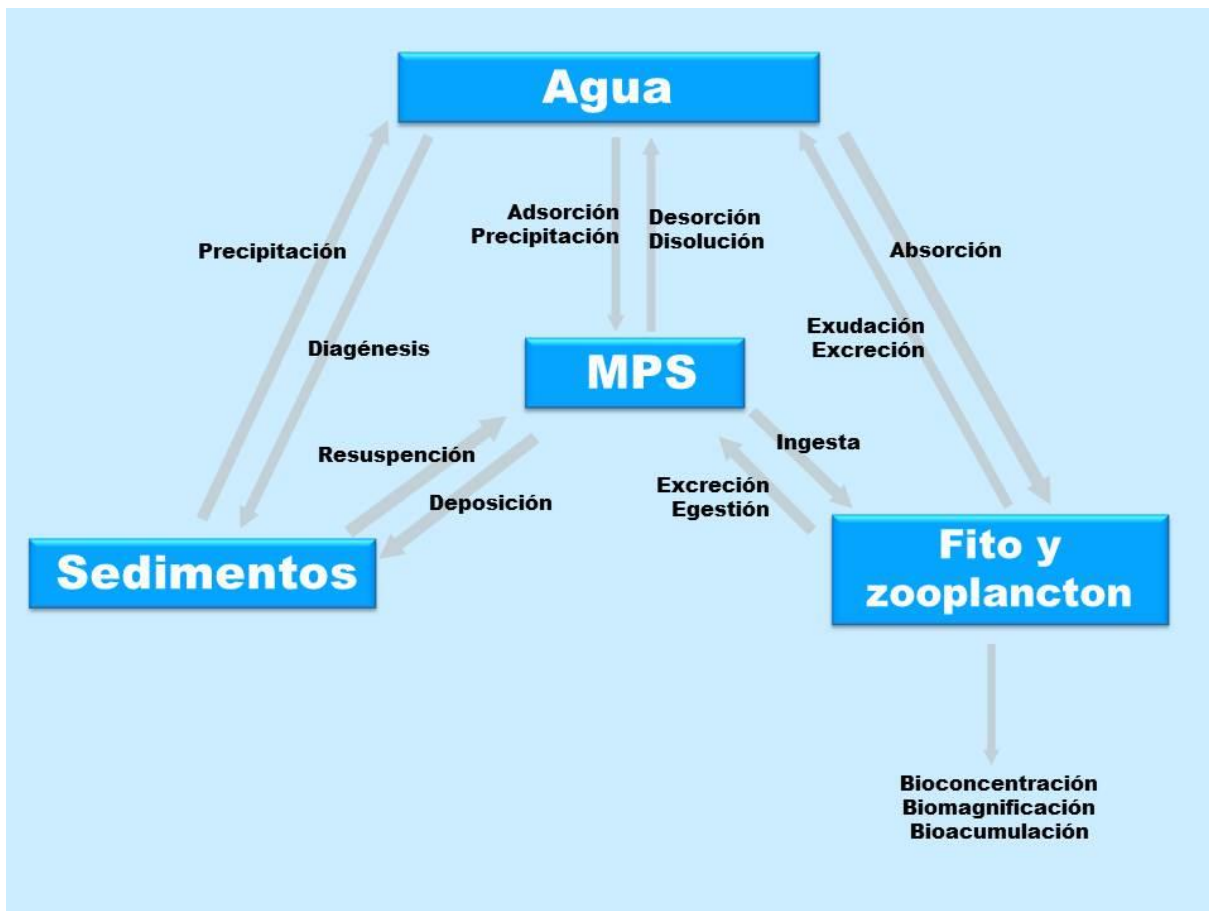


Figura 1.4: Síntesis de los ciclos biogeoquímicos de metales pesados en estuarios.

1.2. Antecedentes

En el Estuario de Bahía Blanca, se vienen desarrollando estudios sobre la concentración y la distribución de metales pesados en diferentes matrices desde el año 1978. Pucci *et al.* (1980, 1981), Pucci (1988); Villa & Pucci (1985); Marcovecchio *et al.* (1986), Villa & Pucci (1987), Villa (1988), Andrade (2001), Ferrer (2001), Botté (2004), Fernández Severini (2008) y La Colla (2016) realizaron estudios de metales en agua, tanto en la fracción disuelta como en la particulada y/o en los sedimentos. Además, Marcovecchio *et al.* (1988a; 1988b; 1988c; 1991), Marcovecchio (1994), Ferrer (2001), Simonetti (2012), La Colla (2016), Buzzi *et al.* (2017) y Buzzi & Marcovecchio (2018) y han determinado la concentración de metales pesados en distintas especies de peces e invertebrados marinos, mientras que Botté (2004) y Negrin *et al.* (2016) estudiaron el contenido de metales en especies vegetales y su participación en los ciclos biogeoquímicos de los metales. Por otra parte, en plancton los únicos antecedentes son los trabajos de Andrade (2001), quien analizó el contenido de metales pesados y su toxicidad en el fitoplancton, y el de Fernández Severini (2008) y Fernández Severini *et al.* (2009, 2011 y 2013) que estudió el contenido de Cd, Pb y Cu en el meso y macrozooplancton. Sin embargo, el presente trabajo constituye el primer antecedente sobre la distribución de Cd, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni, Cr y Fe tanto en el fitoplancton como en el mesozooplancton. Por otro lado, aunque Botté (2004) y Fernández Severini (2008) han analizado la concentración de algunos metales pesados en el MPS en los sitios de Puerto Cuatrerros, Galván y Maldonado al igual que en esta tesis, es la primera vez que se determinan las concentraciones de metales particulados en sitios tan externos como Canal Vieja y la Boya 17. De esta manera, queda bien representada por primera vez la distribución de metales pesados en el MPS, en el microplancton y en el mesozooplancto en la zona interna, en la zona media y en la zona externa del estuario de Bahía Blanca.

En relación a otros ambientes costeros del mundo — que aunque son sistemas muy diferentes en complejidad y magnitud al EBB tienen cierto grado de influencia antrópica — existen numerosos trabajos sobre las concentraciones de metales en el MPS (por ejemplo, Angel *et al.*, 2010; Demirak *et al.*, 2012; Duarte & Caçador, 2012; Gao *et al.*, 2015; Shynu *et al.*, 2012; Ma *et al.*, 2015; Suja *et al.*, 2017), en el fioplancton (por ejemplo, Caetano & Vale, 2003; Monterroso *et al.*, 2003; Demina & Nemirovskaya, 2007; Rossi & Jamet., 2008; Jara-Marini, Soto-Jiménez, & Paez-Osuna, 2009; Kehrig *et al.*, 2009; Nfon *et al.*, 2009; Tao *et al.*, 2012; Qiu,

2015) y en el zooplancton (por ejemplo, Barwick & Maher, 2003; Kahle & Zauke, 2003; Fang *et al.*, 2006; Bhattacharya *et al.*, 2014; Fang *et al.*, 2014; Battuello *et al.*, 2016; Srichandan *et al.*, 2016; Achary *et al.*, 2017). Sin embargo, a nivel mundial son escasos los trabajos que contemplan el contenido de metales en las distintas fracciones y/o tamaño de partículas en conjunto. Normalmente incluyen la fase disuelta junto con la particulada sin considerar al plancton, mientras que en otros casos sólo analizan la fracción planctónica.

1.3. Hipótesis

- *El material particulado en suspensión y el plancton presentan altas concentraciones de metales debido a la presencia de varias fuentes de ingreso ubicadas a lo largo del estuario de Bahía Blanca.*
- *El material particulado en suspensión, el microplancton y el mesozooplancton representan los principales agentes transportadores de contaminantes inorgánicos, tanto entre las diferentes matrices como en el espacio. Además, afectan significativamente la redistribución de estos compuestos, condicionando la ocurrencia y magnitud de procesos de contaminación.*
- *El Estuario de Bahía Blanca aporta cantidades significativas de metales pesados a la plataforma media.*

1.4. Objetivos

El **objetivo general** de esta tesis es determinar la concentración y distribución espacial y temporal de algunos metales pesados (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) en la fracción particulada (MPS), en el microplancton y en el mesozooplancton del estuario de Bahía Blanca. En tanto, los **objetivos particulares** son los siguientes:

1. Analizar la distribución espacial del contenido de metales pesados en el MPS, el microplancton, y el mesozooplancton a lo largo del Canal Principal del estuario de Bahía

Blanca, teniendo en cuenta la zona interna, la zona media y la zona externa, y evaluar el aporte de estos compuestos hacia la plataforma media.

2. Analizar la distribución temporal del contenido de metales pesados en el MPS, el microplancton y el mesozooplancton teniendo en cuenta tres períodos de muestreos, para detectar posibles cambios estacionales y anuales.
3. Estimar los factores de biomagnificación de metales entre la fracción particulada (MPS) y el plancton (microplancton y mesozooplancton) y evaluar la implicancia en las cadenas tróficas marinas.
4. Caracterizar al EBB en función de distintos parámetros ambientales (pH, temperatura salinidad, clorofila *a*, turbidez, y oxígeno disuelto).

Capítulo 2: Metodología

2.1. Área de estudio

El Estuario de Bahía Blanca (EBB) se localiza en el SE de la provincia de Buenos Aires, entre los 30° 45' y 39° 40' de latitud sur y los 61° 45' y 62° 30' de longitud oeste. Se encuentra delimitado por los partidos de Bahía Blanca, Coronel Rosales y Villarino. Es uno de los estuarios más relevantes de la Argentina ya que en él se localiza el principal sistema portuario de aguas profundas del país. Entre estos se destacan Puerto Galván y Puerto Ingeniero White, en el partido de Bahía Blanca, y Puerto Belgrano, en el partido de Coronel Rosales.

Posee una configuración en triángulo, con una superficie aproximada de 2.300 km² (Montesarchio & Lizasoain, 1981) y está integrado por una densa red de canales de diversas dimensiones, orientados en dirección NO-SE y separados por islas y extensas planicies de marea. Los canales más importantes son: Principal, Bermejo, Bahía Falsa, Bahía Verde y Brightman; y entre las islas se destacan la Isla Bermejo y la Isla Trinidad.

Los principales afluentes de agua dulce del estuario son el río Sauce Chico, ubicado a 3 km de la cabecera del estuario, y el arroyo Napostá Grande que desemboca en la zona media del Canal Principal, a 1 km de Puerto Ingeniero White. Existen además otros arroyos menores como el canal Maldonado y el arroyo Saladillo García, cuyas cuencas son muy pequeñas y sus aportes son generados por las precipitaciones locales. En cambio, los afluentes principales tienen cuencas que abarcan hasta Sierra de la Ventana, por lo que, si bien se ven afectados por las condiciones meteorológicas locales, el control de sus descargas depende de lo que ocurre en sus nacientes (Perillo *et al.* 2007). El área de drenaje del Napostá Grande y del Sauce chico cubren 1.237 km² y 1.600 km² respectivamente y la tasa de flujo de agua superficial hacia el estuario es de 263.000 m³ d⁻¹ (Heffner, 2003).

El Canal Principal tiene una forma alargada con una longitud total de 60 km y un ancho que varía desde 200 m, en la cabecera, a 4 km en su boca. La profundidad media es de 10 m, aunque en la zona exterior se han obtenido valores del orden de los 22 m. (Piccolo & Perillo,

1990). Es navegado constantemente por embarcaciones pesqueras, buques de carga y transporte de combustible y cereales, razón por la cual es sometido a dragados periódicos.

El EBB tiene un régimen mesomareal semidiurno, con un rango máximo de marea que aumenta desde los 2,4 m en la boca del estuario, hasta más de 4 m en su cabecera. Este aumento del rango de marea es causado por la geometría del estuario, y puede incluso duplicarse por la influencia del viento (Perillo & Piccolo, 1991). Las corrientes de marea dentro de los canales del estuario son reversibles, alcanzando velocidades máximas promedio en el Canal Principal de 1,20 y 1,05 m s⁻¹ para condiciones de reflujos y flujos respectivamente (Aliotta *et al.*, 2001). Los flujos residuales calculados para el estuario indican que por el Canal Principal sale más agua de la que entra, y el balance final no puede ser explicado por el aporte de agua de los ríos.

En cuanto al clima se puede decir que es templado y seco con valores medios de temperatura que en los últimos 100 años oscilaron alrededor de los 15°C y con estaciones térmicas bien diferenciadas. Además, los vientos predominantes del N-NO persisten todo el año con una velocidad media anual de 22.5 kmh⁻¹ e influyen directamente en el oleaje y la altura de las mareas (Capelli de Steffens & Campo de Ferreras, 2007; Piccolo *et al.*, 2008).

Respecto a la distribución de los parámetros ambientales, el sistema es bastante estable, principalmente en términos de temperatura (condicionada por la temperatura ambiente), pH y turbidez (que es elevada, producto de la acción conjunta de los vientos y la marea). La salinidad presenta una estabilidad relativa, ya que en la zona interna se producen variaciones significativas de acuerdo a la estacionalidad. Además, el estuario se encuentra normalmente enriquecido con nutrientes (por ejemplo, compuestos de nitrógeno, fósforo y sílice) que están siempre disponibles (Freije *et al.* 2008) y se sabe que la zona interna es “verticalmente homogénea”, puesto que no presenta un gradiente de salinidad como se observa en otros ambientes estuarinos, e “hipersalina”, sobre todo en los meses de verano cuando la evaporación es mayor.

Por todas estas características, es un ecosistema muy particular dentro del extenso litoral marino argentino. Es un ambiente con una alta productividad primaria y presta servicios ecológicos fundamentales. Asimismo, constituye una zona de reproducción y alimentación de peces, dando lugar a un desarrollo importante de la pesca artesanal.

Por último, es fundamental destacar que sobre la costa norte, en proximidades de la cabecera del estuario, conviven, además de los ya mencionados asentamientos urbanos y puertos, un Polo Petroquímico y un Parque industrial. Estos asentamientos urbanos e industriales han originado históricamente aportes de sustancias exógenas al sistema, provenientes de descargas cloacales, industriales, lixiviados de basurales, agroquímicos, etc. mientras que otros aportes al estuario tienen su origen en las actividades portuarias. Estos aportes, que se detallan a continuación, pueden ser volcados al estuario en forma directa o indirecta a través de las fuentes de agua dulce naturales o artificiales (Escudero *et al.*, 2014):

- Río Sauce Chico, que en su recorrido hacia el estuario atraviesa quintas y recibe agroquímicos.
- Arroyo Saladillo de García, que recibe las descargas de la planta procesadora de gas natural TGS.
- Canal artificial Maldonado, aliviador del Arroyo Napostá, que recoge desagües pluviales y recibe efluentes domiciliarios e industriales clandestinos.
- Ex basural Belisario Roldán, situado en las planicies de inundación del estuario que, pese a no estar operativo, no ha sido saneado y sus lixiviados presentan una descarga difusa.
- Canal Colector del Polo Petroquímico, considerado cuerpo receptor de agua superficial, que recibe los efluentes de las empresas Solvay Indupa S.A.I.C (produce PVC y Cloro y Soda Cáustica) y PBB Polisor (produce etileno y polietileno de diversos tipos y con un vuelco unificado de las plantas de craqueo LHC I y LHC II y las descargas de las plantas EPE, LDPE y HDPE).
- Descargas de las empresas Petrobras (refinería de petróleo crudo), PBB Polisor (Planta LLDPE-Barcaza), Mega (fraccionadora de gas natural), Profertil (productora de urea granulada), Cargill (productora de aceites vegetales y malta) y Central Termoeléctrica Piedrabuena (productora de energía eléctrica a partir de gas natural o fuel oil).
- Descarga puntual de la Planta Depuradora de la Cuenca Principal de Bahía Blanca, que a su vez recibe las descargas de Air Liquide (productora de nitrógeno y oxígeno líquido y gaseoso), de otras empresas radicadas en el Parque Industrial y ejido urbano, así como de la derivación de la Planta Depuradora Cloacal de Ingeniero White (no operativa).

En la presente tesis se examinó un total de cinco sitios de muestreo ubicados a lo largo del Canal Principal de navegación del EBB (**Figura 2.1**):

PC: Puerto Cuatrerros, ubicado en la zona más interna. Funcionó como puerto hasta 1962 y actualmente sólo se desarrollan actividades de pesca deportiva.

M: Maldonado, que se encuentra próxima a la zona de un ex basural, el cual fue depósito de residuos durante más de 30 años y si bien fue clausurado en 1992, aún recibe vuelcos clandestinos.

G: Puerto Galván, donde se desarrollan actividades relacionadas al manejo de cereales y sus subproductos, combustibles líquidos, soda caústica, petroquímicos inflamables y a la producción de polietileno y fertilizantes, entre otras actividades.

CV: Canal Vieja, dónde se localiza la principal descarga de desechos cloacales de la ciudad de Bahía Blanca.

B 17: Boya 17, situada en la zona más externa del Canal Principal, próximo a la boca del estuario.

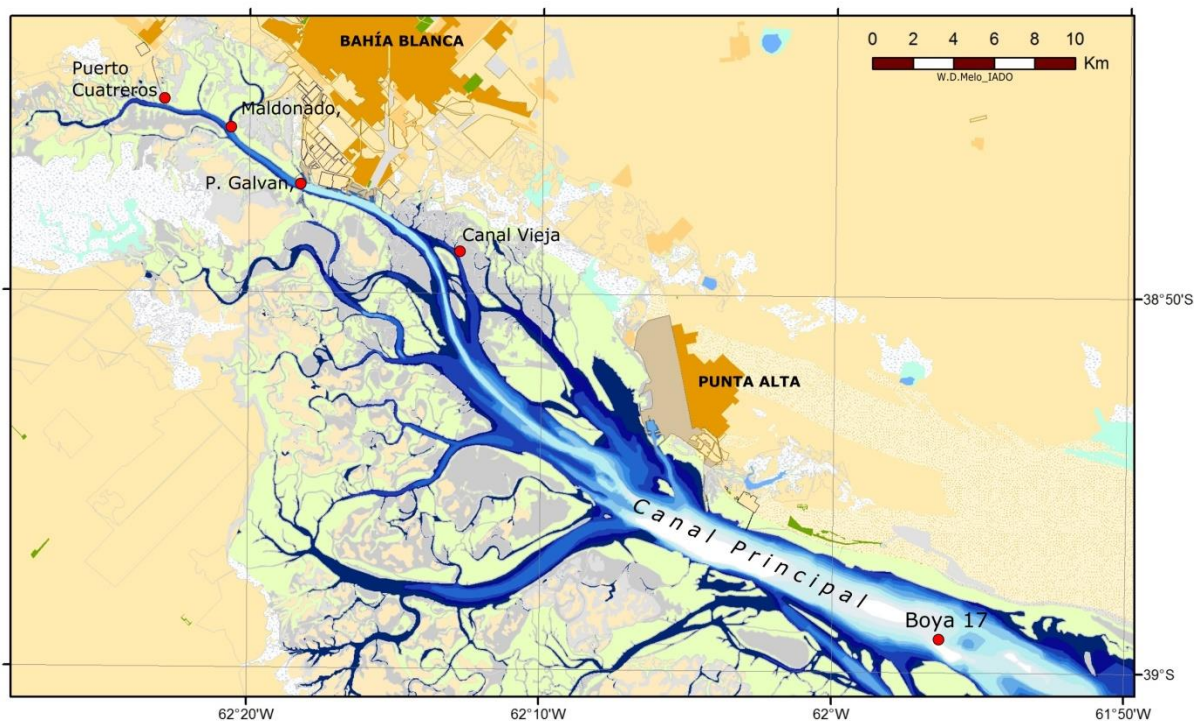


Figura 2.1: Mapa del área de estudio con la correspondiente localización de los sitios de muestreo.

2.2. Materiales y métodos

Con el objetivo de determinar la concentración de **Cd, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni, Cr y Fe** y la posible transferencia de dichos metales en la base de la cadena trófica planctónica se realizaron 34 campañas de muestreo. Las mismas fueron realizadas a bordo de la lancha oceanográfica “IADO IV”, perteneciente al Instituto Argentino de Oceanografía, en cinco sitios (Puerto Cuatrerros, Maldonado, Galván, Canal Vieja y Boya 17), y durante ciertos meses de los años 2012, 2013, 2014 y 2015. Se tomaron muestras de material particulado en suspensión total (MPS > 0,45 μm), microplancton (20-200 μm) y mesozooplancton (200 μm-2mm) en condiciones de marea bajante. La **Tabla 2.1** detalla los sitios de muestreo, las fechas y el tipo de muestreo realizado en cada campaña. En el mes de septiembre de los períodos I y III se realizaron dos campañas (Sep. I y Sep. II) ya que en este mes ocurre el pico de máxima abundancia que dura

apenas unos días de una de las especies más importantes del EBB, *Eutytemora americana*, trayendo consecuencias muy relevantes para la toda comunidad planctónica.

Tabla 2.1. Fechas de muestreo de los distintos sitios y matrices. Celdas coloreadas indican fechas muestreadas. PC: Cuatrerros (rojo), M: Maldonado (marrón), G: Galván (verde), CV: Canal Vieja (azul), B17: Boya 17 (violeta).

Fracción	Sitios/ Fechas:	MPS					Micro					Meso					
		PC	M	G	CV	B17	PC	M	G	CV	B17	PC	M	G	CV	B17	
Periodo I	Abr. 2012	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
	May. 2012	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
	Jun. 2012	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
	Ago. 2012	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
	Sep. 2012 I	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
	Sep 2012 II	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
	Oct. 2012	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
	Nov. 2012	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
	Dic. 2012	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
	Ene. 2013	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
	Feb. 2013	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
	Mar. 2013	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
	Periodo II	Feb. 2014	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■	
		Mar. 2014	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■	
Abr. 2014		■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
May. 2014		■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
Jun. 2014		■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
Jul. 2014		■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
Ago. 2014		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
Sep. 2014		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
Oct. 2014		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
Nov. 2014		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
Dic. 2014		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
Ene. 2015		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
Feb. 2015		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
Mar. 2015		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
Periodo III	Abr. 2015	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
	May. 2015	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
	Jun. 2015	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
	Ago. 2015	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
	Sep. 2015 I	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
	Sep 2015 II	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
	Oct. 2015	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		
	Dic. 2015	■	■	■	■		■	■	■	■		■	■	■	■		

2.2.1. Toma de muestras de agua

Para el análisis de metales pesados en material particulado en suspensión (MPS), se colectaron muestras de agua superficial (1 m de profundidad aproximadamente) con botellas de PVC de 1500 mL previamente acondicionadas. Además, se obtuvieron muestras de agua para la

determinación clorofila *a* y materia orgánica particulada (MOP) las cuales fueron recolectadas en frascos de 1000 ml previamente acondicionados.

2.2.2. Toma de muestras de microplancton

La recolección de muestras de microplancton se realizó utilizando una red abierta tipo Nansen de 20 µm de poro de malla y 15 cm de diámetro de boca. Por cada campaña se realizó un solo arrastre horizontal, subsuperficial (0,5-1,5 m de profundidad) durante 2 a 3 minutos a la velocidad de la corriente, obteniendo una sola muestra. Posteriormente, el material recogido en el colector se volcó a un envase de PVC de 1500 mL previamente acondicionado.

2.2.3. Toma de muestras de mesozooplancton

De manera similar a la toma de muestras de microplancton, la recolección de muestras de mesozooplancton se realizó utilizando una red abierta tipo Nansen de 200 µm de poro de malla y 30 cm de diámetro de boca. Por cada campaña se realizaron dos arrastres horizontales, subsuperficiales (0,5-1,5 m de profundidad) con una duración de cinco minutos y a una velocidad de dos nudos. El volumen de agua filtrado se determinó a partir de un flujómetro General Oceanics® colocado en la boca de la red. El material recogido de cada arrastre se volcó a un único envase de PVC de 1500 mL, previamente acondicionado, obteniendo una única muestra.

2.2.4. Medición de los parámetros ambientales

La temperatura, el pH, el oxígeno disuelto, la salinidad y la conductividad fueron medidas con una Sonda Multisensor Horiba U-10 sumergida a 1 m de profundidad.

En cada campaña, las muestras colectadas fueron trasladadas en conservadora al Laboratorio de Química Marina del IADO, donde se realizaron las tareas que se describen a continuación.

2.2.5. Acondicionamiento del material de trabajo

Todo el material utilizado para la recolección y el tratamiento de las muestras destinadas a la determinación de metales pesados fue sometido a varios lavados exhaustivos con detergente no iónico, numerosos enjuagues con agua de red, seguidos de al menos tres enjuagues con agua destilada. Luego se dejó en inmersión durante 24hs con ácido nítrico al 5% y se enjuagó nuevamente con agua destilada. Esta metodología es la recomendada para evitar cualquier tipo de contaminación por metales (APHA, 1998).

Las membranas de ésteres de celulosa utilizadas para filtrar el material particulado y plancton recolectados, se sumergieron durante 48 hs en ácido nítrico al 0,7% y luego se enjuagaron repetidas veces con agua destilada. Posteriormente se colocaron en cajas de Petri individuales acondicionadas según la metodología anterior, se secaron en una estufa a $50 \pm 5^\circ\text{C}$ hasta peso constante, y se pesaron en balanza analítica para obtener el peso inicial del filtro. En el caso del material utilizado para la determinación de nutrientes inorgánicos disueltos, clorofila y MOP se hicieron varios lavados con detergente no iónico y se enjuagaron en repetidas ocasiones con agua corriente. Posteriormente se enjuagaron tres veces con agua destilada y se dejaron secar a temperatura ambiente.

2.2.6. Fraccionamiento de las muestras de plancton

Las muestras de mesozooplancton fueron filtradas a través de una malla de 1,5 mm de poro con el fin de eliminar aquellas partículas no pertenecientes al plancton. Luego, se la volvió a filtrar por una malla de 100 μm para colectar sólo los organismos de esta fracción.

2.2.7. Filtración y preservación de las muestras

Las muestras de microplancton y agua para determinar metales en MPS se dividieron en partes iguales para obtener dos réplicas. Es importante mencionar que en el caso del mesozooplancton se trabajó con una sola réplica debido al escaso material recolectado en cada muestreo. Luego, todas las muestras se filtraron a través de una membrana de ésteres de celulosa

(Millipore HAWP 04700) de 0,45 μm de poro y 47 mm de diámetro utilizando un equipo de filtración de vidrio conectada a una bomba eléctrica de vacío. En el caso particular de las muestras de plancton, se utilizó una presión de vacío menor a 20 cm de Hg para evitar la ruptura de los organismos, mientras que para el MPS el vacío utilizado fue 70 cm de Hg. Una vez finalizada la filtración, las membranas con el material retenido para las determinaciones de metales pesados fueron colectados en cajas de Petri individuales, secados en una estufa a $50 \pm 5^\circ\text{C}$ hasta peso constante, pesados en balanza analítica para obtener el peso final del filtro (peso del filtro más el peso de la muestra) y almacenados en desecador hasta su tratamiento analítico.

Las muestras de agua (250 ml) destinadas a la determinación de clorofila *a* y materia orgánica particulada (MOP) fueron filtradas a través de membranas de fibra de vidrio grado F (47 mm de diámetro y $0.7\mu\text{m}$). En el caso de MOP las membranas fueron previamente mufladas ($450\text{-}500^\circ\text{C}$, 1h). Luego, las membranas con el material retenido fueron almacenadas en sobre de aluminio y en la oscuridad hasta su posterior análisis. Para la determinación de clorofila *a* y MOP, se siguieron las metodologías de APHA (1998) y de Strickland & Parsons (1968) respectivamente, y se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis JENWAY 6715.

2.2.8. Determinación de metales pesados

Una vez que las membranas con el material retenido (MPS o plancton) fueron secadas hasta peso constante y pesadas en balanza analítica, se obtuvieron los valores del peso seco de las muestras (p.s.), haciendo la diferencia entre el peso final y el peso inicial. Posteriormente, los filtros se colocaron en tubos de ensayo de vidrio para ser sometidos a una digestión ácida, con una mezcla de 5 mL de ácido nítrico a una concentración del 65% y 1 mL de ácido perclórico a una concentración del 70%. La mineralización de las muestras se llevó a cabo colocando los tubos con la mezcla de ácidos en un baño de glicerina a $110 \pm 10^\circ\text{C}$ durante 56 h., hasta obtener extractos incoloros de aproximadamente 1 mL. Luego, dichos extractos fueron trasvasados con pipeta Pasteur a tubos de centrífuga graduados, donde se llevaron a un volumen final de 10 mL con una disolución de ácido nítrico al 0,7%. Las concentraciones de metales fueron determinadas utilizando un espectrómetro de emisión de plasma ICP-OES Optima 2100 DV Perkin Elmer. Los Límites de detección del método (LDM) para cada metal en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ fueron: Cd: 0,003, Cr: 0,05,

Cu: 0,09, Fe: 3, Mn: 0,23, Ni: 0,05, Pb: 0,04, y Zn: 0,11. Para el control de calidad se utilizaron blancos de regente, material de referencia certificado (CRM plancton, BCR N° 414, IRMM, Geel, Bélgica) y blancos de reactivos de grado analítico (Merck). Los porcentajes de recuperación para todos los metales en el CRM fueron mayores al 90%.

2.3. Análisis estadístico de los datos

Para el análisis de datos se trabajó con los programas Excel 2010, InfoStat versión 2016 E y R versión 3.5.1. Además se definieron los siguientes períodos de tiempo para comparar concentraciones de metales pesados en cada fracción:

- **Período I:** entre abril de 2012 y marzo de 2013 (12 campañas; n= 48 para cada fracción).
- **Período II:** entre febrero de 2014 y febrero de 2015 (14 campañas; n= 28 para cada fracción).
- **Período III:** entre marzo de y diciembre de 2015 (8 campañas; n= 36 para cada fracción).

En los **períodos I** y **III** el muestreo se focalizó en Puerto Cuatrerros, Maldonado, Galván y Canal Vieja; no hay datos para Boya 17 durante estos períodos (**Tabla 2.1**). Mientras que durante el **período II** se muestrearon mayormente tres sitios: Puerto Cuatrerros, Canal Vieja y Boya 17 (**Tabla 2.1**).

Dado este patrón diferencial de muestreo temporal, se definen dos conjuntos de sitios (**Figura 2.2**):

- **Grupo “A”:** Puerto Cuatrerros, Maldonado, Galván y Canal Vieja
- **Grupo “B”:** Puerto Cuatrerros, Canal Vieja y Boya 17

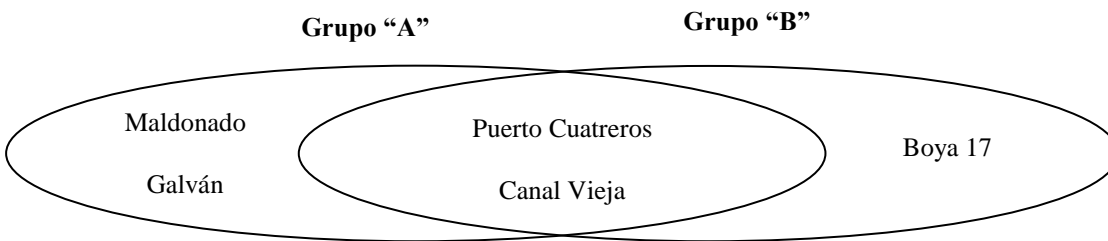


Figura 2.2: Conjunto de sitios de muestreo.

Los sitios del **grupo A** se comparan entre sí en los **períodos I y II**. Los del **grupo B**, en el **período II**. En una matriz dada, se omiten de los análisis las fechas de muestreo que no tienen datos “completos”, esto es, datos de todos los sitios a comparar del grupo correspondiente. De esta manera se conserva un diseño balanceado. Teniendo en cuenta esto, se realizaron pruebas no paramétricas de Friedman, que son análogas al ANOVA en bloques donde cada fecha de muestreo actúa como bloque, para comparar estadísticamente los sitios de muestreo y los meses en cada fracción por separado con el objetivo de determinar si los sitios con distinto grado de influencia antrópica difieren entre sí en el aporte de metales pesados al sistema y si existe una variabilidad estacional en cuanto a la concentración de metales pesados.

Además se realizaron correlaciones de Spearman para analizar el grado de relación entre las variables ambientales, entre las concentraciones de metales de cada matriz entre sí y entre las concentraciones de metales de cada matriz en particular.

Capítulo 3: Parámetros ambientales

3.1. Resultados

3.1.1. Distribución de los parámetros ambientales

La dinámica espacial y temporal de la temperatura, la salinidad, la concentración de MPS, el pH, el oxígeno disuelto, la concentración de MOP, y la concentración de clorofila-*a* se detalla en la **Figura 3.1**.

La **temperatura** mostró una estacionalidad bien definida (**Figura 3.2**), siendo los meses de primavera/verano los más cálidos y los de invierno los más fríos. El menor valor se registró en el invierno de 2012 (6,5°C) y el mayor valor en el verano del año 2015 (25,6°C). La variación entre sitios de muestreos no fue tan notoria, aunque en la **Figura 3.3** se puede observar que el sitio B17 presentó el menor valor promedio (14,8°C) y el sitio CV el mayor valor promedio (16,5°C).

Si bien no es posible definir un patrón estacional de **salinidad** (**Figura 3.2**), se pueden notar valores bastante más bajos que en el resto del período total estudiado en el invierno 2014 en los sitios de PC y CV (14,7 y 17,4 respectivamente) y en el otoño de 2015, en M (12,8). Por otro lado, los valores más elevados se encontraron a principios de otoño de 2012 y en el verano de 2014 (36,7 y 34,4 respectivamente). Además, aunque la variación entre sitios no fue tan evidente, en la **Figura 3.3** se puede observar que el sitio CV presentó el valor promedio más bajo (30,3) y G el valor promedio más alto (34,1).

El **pH** se mantuvo relativamente contante durante los tres períodos estudiados salvo por los valores más elevados (mayores a 9) encontrados en el verano de 2012 y en el invierno de

2015 (**Figura 3.2**) en todos los sitios. Por otro lado, no se encontraron casi variaciones entre los sitios (**Figura 3.3**).

El **oxígeno disuelto** mostró variaciones relativamente notorias entre las estaciones del año, encontrándose el valor más bajos en el verano 2013 ($0,7 \text{ mg L}^{-1}$) que en el resto del período total analizado (**Figura 3.2**). Además el sitio CV presentó valores relativamente más bajos que el resto de los sitios (**Figura 3.3**), en varios meses del año 2012 (mayo 2012, septiembre I 2012, noviembre 2012) y del año 2015 (febrero 2015) (**Figura 3.1**).

La **concentración de MPS** presentó grandes variaciones entre las estaciones del año y entre los sitios de muestreo (**Figura 3.2** y **Figura 3.3**). Las concentraciones más elevadas se encontraron en los sitios de M, en la primavera de 2012 (234 mg L^{-1}) y en el otoño de 2015 (302 mg L^{-1}), y en G, también en el otoño de 2015 (261 mg L^{-1}) y en la primavera de 2015 (255 mg L^{-1}). Las concentraciones más bajas se encontraron en el sitio CV, en el invierno de 2012 y de 2015 (24 y 25 mg L^{-1} , respectivamente).

La **concentración de MOP** sólo fue determinada en los sitios PC, G y CV y durante los meses del período I (de abril 2012 a marzo 2013) y del período II (de febrero 2014 a febrero 2015). La estacionalidad fue relativamente evidente, encontrándose valores más altos que en el resto del período total analizado en el otoño de 2012, en el sitio CV ($11,5 \text{ mgC L}^{-1}$) (**Figura 3.2**).

La concentración de **clorofila- a** fue determinada en los sitios PC, M, CV y B17 y en los meses del período (de abril 2012 a marzo 2013) y del período II (de febrero 2014 a febrero 2015). Las mayores concentraciones se encontraron en el sitio PC en el invierno de 2012 ($9,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), en el invierno de 2015 ($11,8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), en el verano de 2012 ($9,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) y en el verano de 2015 ($10,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$).

— PC — M — G — CV — B17



Figura 3.1: Distribución espacial y temporal de las variables ambientales. Temperatura (°C); O.D.: Oxígeno disuelto (mg L^{-1}); MPS: Concentración del Material Particulado en Suspensión (mg L^{-1}); MOP: Concentración de Materia Orgánica Particulada (mgC L^{-1}); Cl-a: Concentración de clorofila-a ($\mu\text{g L}^{-1}$). PC: Puerto Cuatrerros; M: Maldonado; G: Galván; CV: Canal Vieja; B17: Boya 17.

■ PC ■ M ■ G ■ CV ■ B17

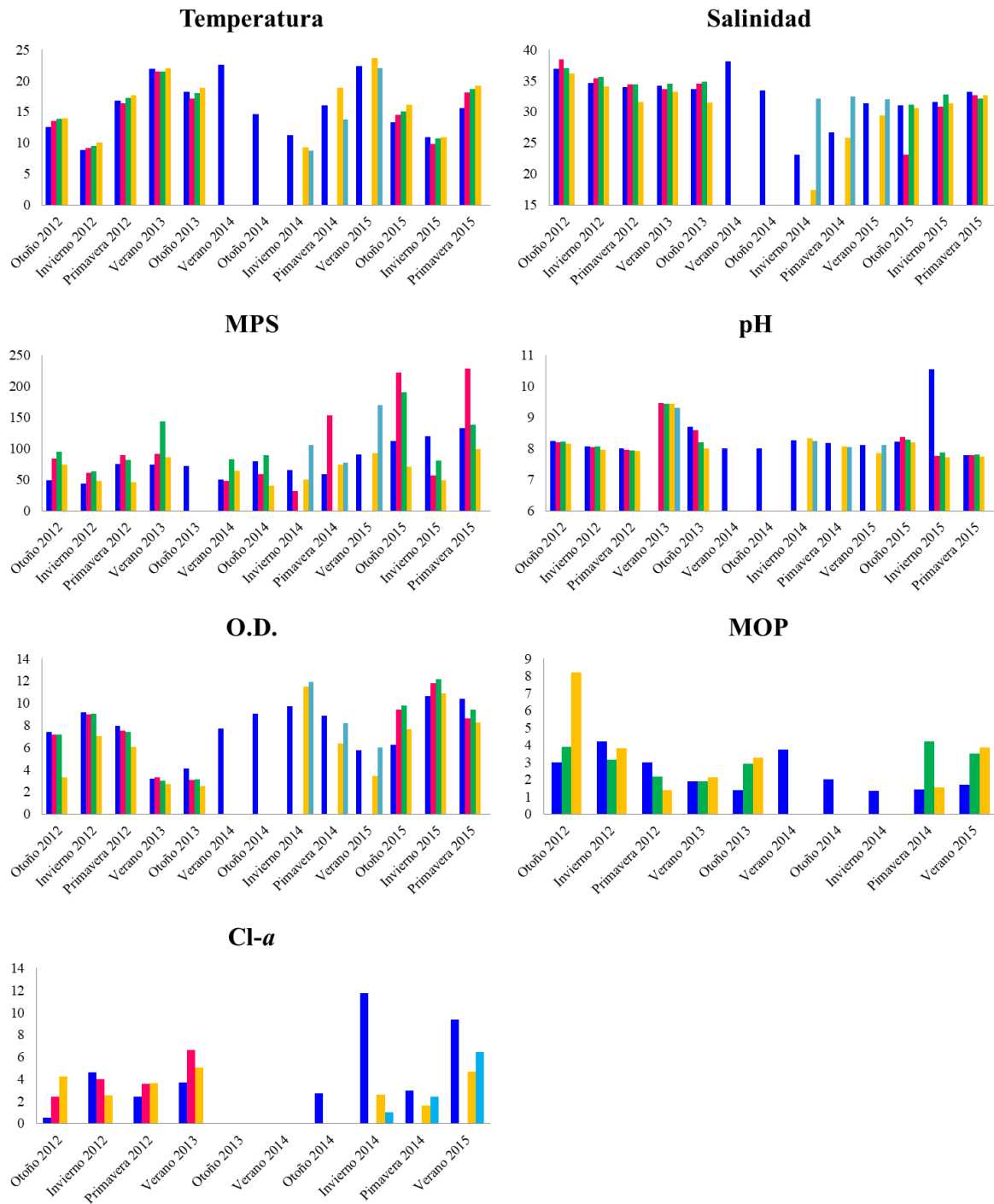


Figura 3.2: Distribución estacional de las variables ambientales. Temperatura ($^{\circ}\text{C}$); O.D.: Oxígeno disuelto (mg L^{-1}); MPS: Concentración del Material Particulado en Suspensión (mg L^{-1}); MOP: Concentración de Materia Orgánica Particulada (mgC L^{-1}); Cl-a: Concentración de clorofila-a ($\mu\text{g L}^{-1}$). PC: Puerto Cuatreros; M: Maldonado; G: Galván; CV: Canal Vieja; B17: Boya 17.



Figura 3.3: Promedio de las variables ambientales en cada sitio de muestreo. Temperatura (°C); O.D.: Oxígeno disuelto (mg L⁻¹); MPS: Concentración del Material Particulado en Suspensión (mg L⁻¹); MOP: Concentración de Materia Orgánica Particulada (mgC L⁻¹); Cl-a: Concentración de clorofila-a (µg L⁻¹). PC: Puerto Cuatrerros; M: Maldonado; G: Galván; CV: Canal Vieja; B17: Boya 17

3.1.2. Análisis estadístico

Utilizando solo las fechas que se detallan en la **Tabla 3.1**, con el fin de que los datos estén más balanceados, se realizaron pruebas no paramétricas de Friedman para el grupo A -que incluye los sitios PC, M, G y CV muestreados durante el período I (de abril 2012 a marzo 2013) y III (marzo 2015 a diciembre 2015)-, y para el grupo B -que incluye los sitios PC, CV y B17 muestreados durante el período II (de febrero 2014 a febrero 2015)-, por separado con el fin de ver si existían diferencias estadísticas significativas entre los sectores del EBB estudiados y entre los meses de muestreos.

Tabla 3.1. Fechas de muestreo de los distintos sitios. Celdas coloreadas indican fechas muestreadas. PC: Cuatrerros (rojo), M: Maldonado (marrón), G: Galván (verde), CV: Canal Vieja (azul), B17: Boya 17 (violeta). El símbolo ✓ señala fechas de muestreo incluidas en los análisis comparativos entre sitios y entre meses.

Fecha \ Sitio:	PC	M	G	CV	B17	
Período I	Abr. 2012					
	May. 2012	✓	✓	✓	✓	
	Jun. 2012	✓	✓	✓	✓	
	Ago. 2012	✓	✓	✓	✓	
	Sep. 2012 I	✓	✓	✓	✓	
	Sep. 2012 II	✓	✓	✓	✓	
	Oct. 2012	✓	✓	✓	✓	
	Nov. 2012	✓	✓	✓	✓	
	Dic. 2012	✓	✓	✓	✓	
	Ene. 2013	✓	✓	✓	✓	
	Feb. 2013	✓	✓	✓	✓	
	Mar. 2013	✓	✓	✓	✓	
	Período II	Feb. 2014				
		Mar. 2014				
Abr. 2014						
May. 2014						
Jun. 2014						
Jul. 2014						
Ago. 2014		✓			✓	✓
Sep. 2014		✓			✓	✓
Oct. 2014		✓			✓	✓
Nov. 2014		✓			✓	✓
Dic. 2014		✓			✓	✓
Ene. 2015		✓			✓	✓
Feb. 2015		✓			✓	✓
Mar. 2015						
Período III	Abr. 2015	✓	✓	✓	✓	
	May. 2015	✓	✓	✓	✓	
	Jun. 2015	✓	✓	✓	✓	
	Ago. 2015	✓	✓	✓	✓	
	Sep. 2015 I	✓	✓	✓	✓	
	Sep 2015 II					
	Oct. 2015	✓	✓	✓	✓	
	Dic. 2015	✓	✓	✓	✓	

- **Grupo “A”:** se encontraron diferencias altamente significativas para la concentración de MPS entre sitios (**Tabla 3.2**) y para todos los parámetros, excepto el pH, entre meses (**Tabla 3.3**).

Tabla 3.2: Prueba de Friedman de variable en cada sitio de muestreo del grupo A. F: estadístico; *: diferencia estadística significativa; ns: diferencia estadística no significativa.

	F	Valor p
Temp.	3,67ns	0,074
Sal.	2,35ns	0,083
MPS	7,46***	<0,001
pH	3,62ns	0,076
OD	4,59ns	0,068
MOP	0,9ns	0,91
Cl-a	0,92ns	0,41

Tabla 3.3. Prueba de Friedman de cada variable en cada mes de muestreo para el grupo A. F: estadístico; *: diferencia estadística significativa; ns: diferencia estadística no significativa.

	F	Valor p
Temp.	4,252***	<0,001
Sal.	4,031***	<0,001
MPS	4,43***	<0,001
pH	2,55 ns	0,069
OD	9,32***	<0,001
MOP	3,16*	0,022
Cl-a	4,41*	0,015

- **Grupo “B”:** No se encontraron diferencias estadísticas significativas para ningún parámetro entre sitios (**Tabla 3.4**), pero si se encontraron diferencias estadísticas significativas para todos los parámetros, excepto para el pH, entre meses (**Tabla 3.5**).

Tabla 3.4: Prueba de Friedman de cada variable en cada sitio para el grupo B. F: estadístico; *: diferencia estadística significativa; ns: diferencia estadística no significativa.

	F	Valor p
Temp.	2,33ns	0,061
Sal.	2,62ns	0,21
MPS	2,17ns	0,15
pH	1,86ns	0,34
OD	2,43ns	0,082
MOP	2,05ns	0,25
Cl-a	1,17ns	0,27

Tabla 3.5: Prueba de Friedman de cada variable en cada mes para el grupo B. F: estadístico; *: diferencia estadística significativa; ns: diferencia estadística no significativa.

	F	Valor p
Temp.	5,33***	<0,001
Sal.	3,37*	0,02
MPS	4,33*	0,015
pH	2,34ns	0,098
OD	8,04***	<0,001
MOP	4,25*	0,022
Cl-a	4,23*	0,05

3.2. Discusión

Las variables ambientales como la temperatura, la luz, los nutrientes, la salinidad, el pH, tienen una gran influencia en la distribución y la concentración de los metales pesados en los diferentes compartimientos (agua, MPS, sedimentos y organismos vivos) (Marsden & Rainbow, 2004). Es por esto que la temperatura, la salinidad, el pH, el oxígeno disuelto y las concentraciones de MPS, MOP y clorofila-*a* fueron medidas durante los tres períodos de muestreo y en todos los sitios.

La **temperatura** superficial del agua (0-1 m de profundidad) mostró variaciones estacionales fuertes que concuerdan con el ciclo estacional regular del EBB y con el patrón típico de un estuario templado. Se encontraron diferencias estadísticas altamente significativas entre los meses tanto del grupo A como del grupo B (**Tabla 3.3; Tabla 3.5**). Además, los valores registrados en este estudio coinciden con los registrados por Freije *et al.* (2008) y, como indicaron estos autores, este parámetro ha mostrado un comportamiento muy estable a lo largo de todo el Canal Principal, y no se han encontrado diferencias estadísticas significativas entre los sitios muestreados.

Habitualmente la **salinidad** del EBB no presenta un gradiente como habría de esperarse para un estuario templado (Guinder *et al.*, 2012), y esto queda en evidencia en este estudio ya que no se encontraron diferencias estadísticas significativas entre los sitios, tanto para el grupo A como para el grupo B (**Tabla 3.2; Tabla 3.4**). Sin embargo, se registraron algunas variaciones temporales a lo largo de los tres períodos, con diferencias estadísticas significativas entre los meses (**Tabla 3.3; Tabla 3.5**). Consecuentemente, debido al aumento de evaporación, este estuario se vuelve hipersalino en los meses de verano y principios de otoño (Freije *et al.*, 2008; La Colla, 2016), hecho que concuerda con los datos registrados en esta tesis.

La distribución del **pH** aquí descrita también concuerda con el patrón establecido por Freije *et al.* (2008) que infiere que casi no hay diferencias a lo largo del estuario y que cuando las hay, están vinculadas a cambios estacionales y procesos biológicos. En general, los valores más elevados de pH se han registrado justo después de los blooms de fitoplancton (invierno y verano) alcanzando niveles similares a 9 (Popovich & Marcovecchio, 2008), tal como se reportó en esta tesis. Conforme a esto, no se han registrado diferencias estadísticas significativas entre los meses y entre los sitios tanto para el grupo A como para el grupo B (**Tabla 3.2; Tabla 3.3; Tabla 3.4; Tabla 3.5**).

En general, los valores de **oxígeno disuelto** registrados en este trabajo son relativamente más bajos que los valores histórico (Botté, 2004; Freije *et al.*, 2008). En este sentido, las menores concentraciones se han reportado en el sitio CV donde se encuentra la principal descarga cloacal de la ciudad de Bahía Blanca. Esto favorece la actividad bacteriana y, en consecuencia, produce una disminución en el oxígeno disuelto (Fernández Severini *et al.*, 2017).

Las **concentraciones de MPS** fueron en relativamente elevadas y similares a las registradas previamente en este estuario por Guinder *et al.* (2009). Además, se registraron grandes variaciones a lo largo de todo el período analizado y entre todas las zonas, y debido a esto se encontraron diferencias estadísticas significativas entre los meses y entre los sitios (**Tabla 3.2; Tabla 3.3; Tabla 3.5**). La zona interna del EBB se caracteriza por presentar una turbidez muy alta y una gran cantidad de sedimentos finos en suspensión (limos y arcillas) (Freije & Marcovecchio, 2007; Perillo *et al.*, 2007; Popovich & Marcovecchio, 2008). A diferencia de otros estuarios donde la dinámica del MPS está principalmente dirigida por las descargas de sedimentos provenientes de los ríos, en el EBB la afluencia de agua dulce es muy baja durante todo el año, por lo que se considera que la removilización y el transporte de sedimentos, que dan como resultado una columna de agua bien mezclada y homogénea, está mayormente influenciada por la energía que aportan los vientos y las mareas (Perillo & Piccolo, 1991; Cuadrado *et al.*, 2005; Cuadrado *et al.*, 2007).

En referencia a la **concentración de MOP**, a excepción del pico máximo que se encontró en el otoño de 2012 en el sitio CV, en general los valores obtenidos en esta tesis son similares a los obtenidos anteriormente por Marcovecchio *et al.* (2009), Spetter *et al.* (2015) y Carbone *et al.* (2016). En este sentido, se encontraron diferencias estadísticas significativas entre meses (**Tabla 3.3; Tabla 3.5**). El EBB ha sido descrito como un sistema enriquecido en materia orgánica (Popovich & Marcovecchio, 2008; Marcovecchio *et al.*, 2009), recibiendo tanto aportes naturales provenientes de la producción fitoplanctónica, la degradación de organismos y la producción vegetal de las marismas, como aportes antrópicos producto del vertido de efluentes cloacales e industriales. Conforme a esto, si bien no se encontraron diferencias estadísticas significativas entre sitios (**Tabla 3.2; Tabla 3.4**), el sitio más cercano a la principal descarga cloacal de Bahía Blanca presentó los valores relativos más elevados.

En cuanto a la concentración de **clorofila- *a*** (que es un indicador de la biomasa fitoplanctónica) los valores determinados en este trabajo fueron relativamente menores a los valores reportados normalmente para este ambiente (Marcovecchio *et al.*, 2010; Guinder *et al.*, 2010; Spetter *et al.*, 2015; Carbone *et al.*, 2016). En los últimos años, el EBB ha mostrado cambios significativos en la dinámica y la composición de la comunidad fitoplanctónica, la magnitud de la floración de invierno ha disminuido, mientras que la floración de verano ha

ganado importancia (Guinder *et al.*, 2010, 2013). Esto queda en evidencia en este estudio ya que se puede notar que se registraron concentraciones altas tanto en invierno como en verano., y además, se encontraron diferencias estadísticas significativas entre los meses (**Tabla 3.2; Tabla 3.4**).

Capítulo 4: Metales en el MPS

4.1. Resultados

4.1.1. Distribución de los metales pesados en el MPS

La distribución espacial y temporal de las concentraciones totales ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) de Cd, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni, Cr y Fe obtenidas en el Material Particulado en Suspensión (MPS) se muestran en la **Figura 4.1**. A partir de ésta, es posible notar variaciones entre los meses en cuanto a las concentraciones de todos los metales, y en general el Período I (desde abril 2012 a marzo 2013) presenta los mayores valores. La variación entre sitios no es tan evidente a simple vista como la variación temporal. Sin embargo, en casi todos los casos, las concentraciones más elevadas se encontraron en CV y M. Particularmente en el gráfico se pueden observar los siguientes picos de concentraciones máximas: para el **Cadmio**, en M tanto en septiembre I 2012 ($7,53\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$) como en septiembre 2015 ($2,86\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$), y en CV en los meses de mayo 2012 ($4,26\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$) y agosto 2015 ($3,54\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$); para el **Cobre** en CV, en mayo 2012 ($85,67\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$) y en agosto 2015 ($65,35\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$); para el **Plomo** en abril 2012 tanto en G ($31,25\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$) y en agosto 2015 ($65,35\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$); para el **Plomo** en abril 2012 tanto en G ($31,25\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$) como en M ($28,19\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$), en PC en mayo 2012 ($29,66\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$) y en CV en los meses de junio 2012 ($27,11\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$) y de diciembre 2014 ($30,50\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$); para el **Zinc** en CV en mayo 2012 ($631,2\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$); para el **Manganeso** en G en abril 2012 ($1293\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$) y M, tanto en mayo 2012 ($1193\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$) como en septiembre 2015 (970); para el **Níquel** en el mes de abril 2012 en los sitios G ($31,05\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$) y M ($28,08\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$) y en junio del mismo año en CV ($27,57\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$); para el **Cromo** en G en abril 2012 ($51,14\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$) y en CV en los meses de junio 2012 ($47,51\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$) y diciembre 2014 ($43,55\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$); y para el **Hierro** en PC ($64590\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$), en M ($58685\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$), en G ($53840\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$) y en CV ($51905\mu\text{g g}^{-1}\text{p.s.}$), todos en diciembre de 2012.

— PC — M — G — CV — B17

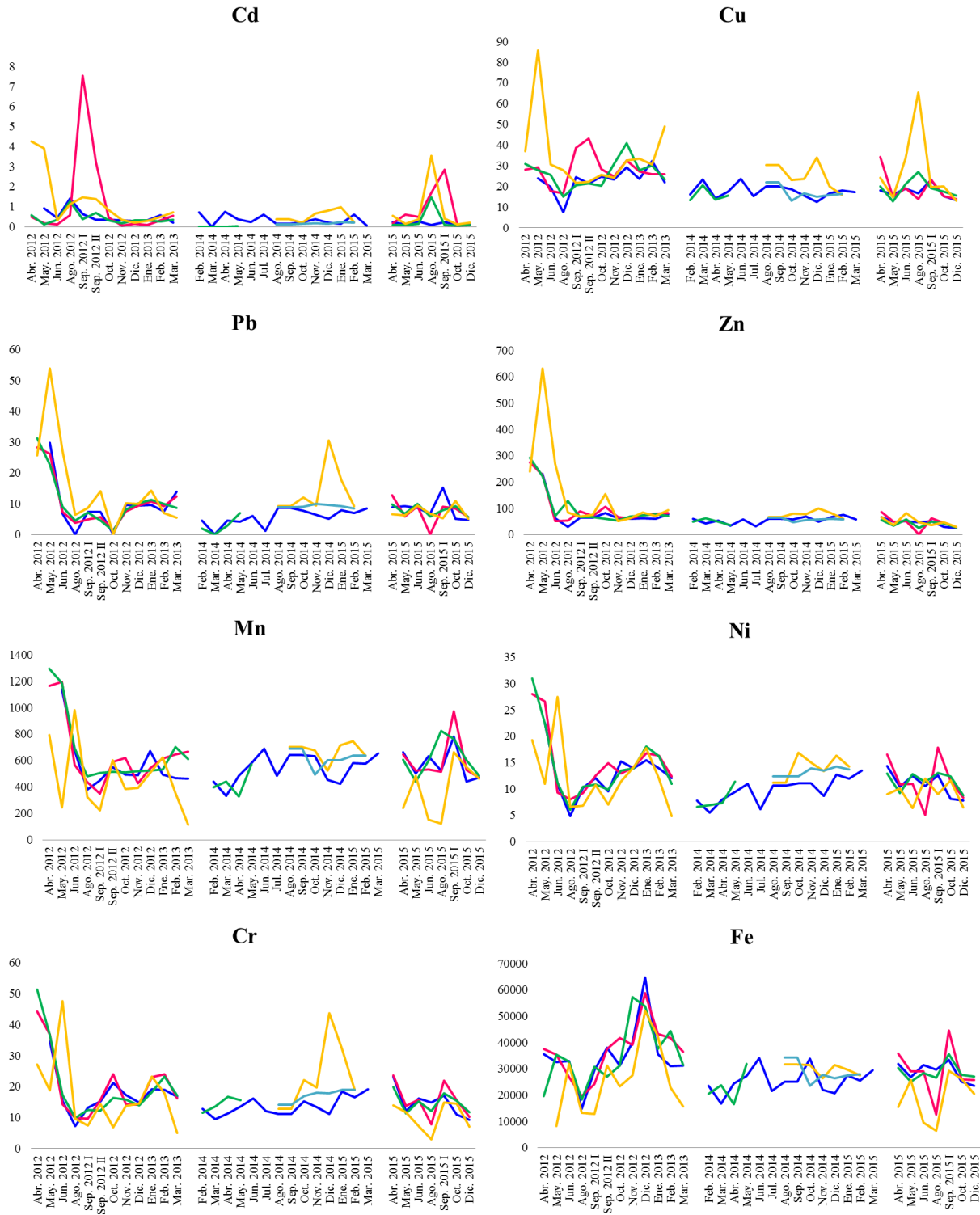


Figura 4.1: Distribución espacial y temporal de la concentración de metales en el MPS ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco). PC: Puerto Cuatreros; M: Maldonado; G: Galván; CV: Canal Vieja; B17: Boya 17.

En la **Tabla 4.1** y en la **Figura 4.2** se detalla la distribución espacial del contenido de metales pesados en el MPS. Nótese que en M se encontraron las mayores concentraciones promedio de Cd, Mn, Ni, Cr y Fe, y en CV las de Cu, Pb y Zn; mientras que en B17 se hallaron los menores valores promedio de Cd, Cu y Zn, en PC los de Pb, Ni y Cr, y en CV los de Mn y Fe.

Tabla 4.1: Medias estadísticas y desvíos estándar (D.E.) de la concentración de metales en el MPS ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) según los sitios de muestreo. PC: Puerto Cuatrerros. M: Maldonado. G: Galván. CV: Canal Vieja. B17: Boya 17.

		PC	M	G	CV	B17
Cd	Media	0,37	0,99	0,33	0,90	0,16
	D.E.	0,30	1,78	0,38	1,15	0,04
Cu	Media	19,40	23,93	21,62	29,16	17,20
	D.E.	5,03	8,58	7,00	15,66	3,37
Pb	Media	7,70	8,89	8,64	12,44	9,09
	D.E.	5,22	6,93	6,34	10,82	0,48
Zn	Media	60,98	78,63	73,03	101,99	58,11
	D.E.	33,29	60,75	58,56	115,08	5,29
Mn	Media	558,88	621,19	607,49	498,30	621,02
	D.E.	148,42	221,79	220,69	221,08	67,55
Ni	Media	11,13	13,48	12,27	11,99	13,25
	D.E.	3,39	5,68	5,36	4,89	0,81
Cr	Media	15,22	18,15	16,90	16,65	16,94
	D.E.	5,06	8,93	9,01	10,47	2,07
Fe	Media	29558,09	33372,95	30394,03	24973,77	28789,29
	D.E.	8426,61	9912,92	9689,22	10032,59	3711,92

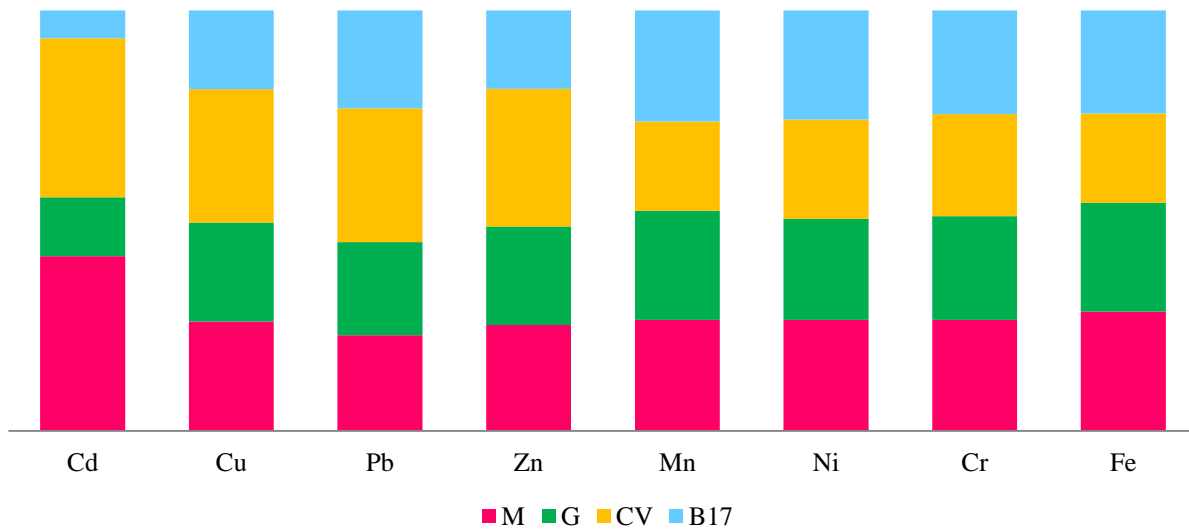


Figura 4.2: Concentración promedio de los metales en el MPS en los distintos sitios de muestreo.

La **Tabla 4.2** y la **Figura 4.3** describen la distribución temporal. En este sentido, las mayores concentraciones promedio de todos los metales se encontraron en el período I: en abril 2012 se hallaron los mayores valores de Mn, Ni y Cr, en mayo 2012 los de Cu, Pb y Zn, en septiembre I 2012 los de Cd y en diciembre del mismo año los de Fe. Por otro lado, el periodo I presentó las menores concentraciones promedio de Pb (octubre 2012), Mn (septiembre I 2012) Cr y Fe (ambos en agosto 2012), el periodo II los de Cu (abril 2014), y Ni (julio 2014) y en el periodo III los de Cd (octubre 2015) y Zn (diciembre 2015).

Tabla 4.2: Medias estadísticas y desvíos estándar (D.E.) de las concentraciones de metales en el MPS ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) de los meses muestreados.

	Cd		Cu		Pb		Zn		Mn		Ni		Cr		Fe	
	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.
Abr. 2012	1,77	2,15	31,98	4,51	28,31	2,87	268,82	26,50	1083,40	258,40	26,14	6,11	40,75	12,39	30911,67	9778,24
May. 2012	1,28	1,79	41,56	29,49	33,07	14,09	327,40	202,57	939,73	465,47	20,67	6,76	31,62	8,62	27876,50	13230,92
Jun. 2012	0,30	0,14	23,39	5,88	12,57	9,74	113,47	104,09	728,80	178,35	14,76	8,58	23,55	16,03	31120,00	2836,17
Ago. 2012	1,10	0,36	16,65	8,45	3,64	2,64	73,81	41,62	404,70	67,97	6,41	1,32	9,08	1,27	16456,76	3022,45
Sep. 2012 I	2,50	3,39	26,30	8,44	6,97	1,57	72,36	11,16	381,96	125,51	9,22	1,64	10,59	2,61	24326,25	8171,23
Sep. 2012 II	1,42	1,28	27,06	10,78	7,88	4,25	69,43	5,11	563,58	39,28	11,59	0,87	14,33	1,50	33490,00	5273,06
Oct. 2012	0,49	0,24	24,71	3,27	0,62	0,72	100,82	39,81	501,23	95,92	10,40	3,32	17,00	7,44	31877,50	7591,36
Nov. 2012	0,23	0,13	25,80	3,44	8,77	1,23	58,37	7,39	456,29	56,57	13,28	1,56	15,18	1,57	40947,50	12248,46
Dic. 2012	0,24	0,08	33,73	4,95	9,66	0,40	63,48	3,34	560,28	75,06	14,05	0,11	14,27	0,45	57255,00	5660,74
Ene. 2013	0,25	0,10	27,98	3,96	11,42	1,94	73,53	9,05	566,95	63,06	17,06	1,20	20,83	2,58	39672,50	3723,74
Feb. 2013	0,41	0,15	29,66	2,70	8,34	1,36	72,18	9,06	541,49	160,50	14,63	2,08	20,97	3,03	34935,00	9947,30
Mar. 2013	0,46	0,23	30,05	12,78	10,02	3,85	80,91	9,27	463,22	250,00	10,12	3,52	13,67	5,79	28674,75	8989,80
Feb. 2014	0,73		14,02	2,08	2,99	1,29	53,57	4,27	455,51	47,66	7,54	0,75	12,30	0,60	22596,25	1736,13
Mar. 2014			21,84	2,03			52,51	13,60	386,05	77,15	6,23	0,99	11,44	2,85	20180,00	4949,75
Abr. 2014	0,76		13,93	0,35	3,67	1,16	51,01	3,87	404,73	109,99	7,74	0,51	13,88	3,82	20557,50	5589,68
May. 2014	0,14	0,15	16,57	1,24	6,39	1,52	36,64	1,68	565,80	15,65	12,08	2,74	14,73	1,01	29807,92	2133,33
Jun. 2014	0,23		23,48		6,02		58,00		688,05		11,02		16,03		34065,00	
Jul. 2014	0,62		15,14		1,19		30,91		484,40		6,19		11,93		21660,00	
Ago. 2014	0,23	0,12	22,16	5,87	8,15	1,45	61,02	6,91	656,55	49,34	11,03	1,10	11,64	2,39	28318,75	5548,09
Sep. 2014	0,22	0,14	24,06	5,47	8,86	0,31	64,20	3,31	677,35	32,50	11,44	0,90	12,67	1,50	30330,00	4679,87
Oct. 2014	0,19	0,03	18,21	5,05	9,57	2,19	61,67	16,60	599,52	95,74	13,49	3,05	17,99	3,60	29636,67	5364,98
Nov. 2014	0,30	0,28	17,48	4,27	8,14	1,70	58,93	19,44	514,38	64,94	12,25	2,79	15,47	4,12	25156,25	2469,99
Dic. 2014	0,38	0,36	20,44	11,62	15,07	13,54	68,77	27,79	580,21	145,68	11,88	2,74	24,17	17,12	26126,88	5394,27

Ene. 2015	0,45	0,46	17,52	2,17	11,49	5,35	69,54	11,17	653,30	83,24	14,44	1,79	23,11	7,73	28231,84	1334,54
Feb. 2015	0,34	0,23	16,70	1,09	8,15	1,14	64,33	9,03	615,77	35,61	13,32	1,19	18,08	1,37	26965,83	1246,82
Mar. 2015	0,06		17,07		8,47		57,46		653,65		13,47		19,05		29445,00	
Abr. 2015	0,26	0,20	24,09	7,15	9,43	2,60	68,53	12,29	538,23	200,10	13,23	3,17	20,10	4,46	28393,75	8944,38
May. 2015	0,23	0,24	14,62	1,45	6,93	1,48	42,67	8,52	485,95	34,84	10,18	0,67	12,17	1,04	26692,50	1734,95
Jun. 2015	0,32	0,14	23,17	7,07	9,23	0,54	60,53	14,16	478,16	221,82	10,71	3,00	13,57	4,25	24610,25	10115,63
Ago. 2015	1,70	1,42	30,67	23,79	4,81	3,24	30,04	22,79	495,74	287,83	9,75	3,16	9,34	5,15	18880,75	11079,29
Sep. 2015 I	0,89	1,32	21,20	2,16	9,29	4,20	49,76	10,52	795,36	127,93	13,14	3,65	17,85	2,94	35605,00	6474,62
Oct. 2015	0,09	0,03	16,93	2,29	8,41	2,43	40,97	7,67	528,74	68,07	10,95	1,92	14,06	2,10	26215,00	1098,51
Dic. 2015	0,12	0,06	13,93	1,19	5,24	0,46	27,99	1,53	472,38	8,56	7,88	0,98	9,53	1,95	24257,50	2837,42

■ Periodo I ■ Periodo II ■ Periodo III

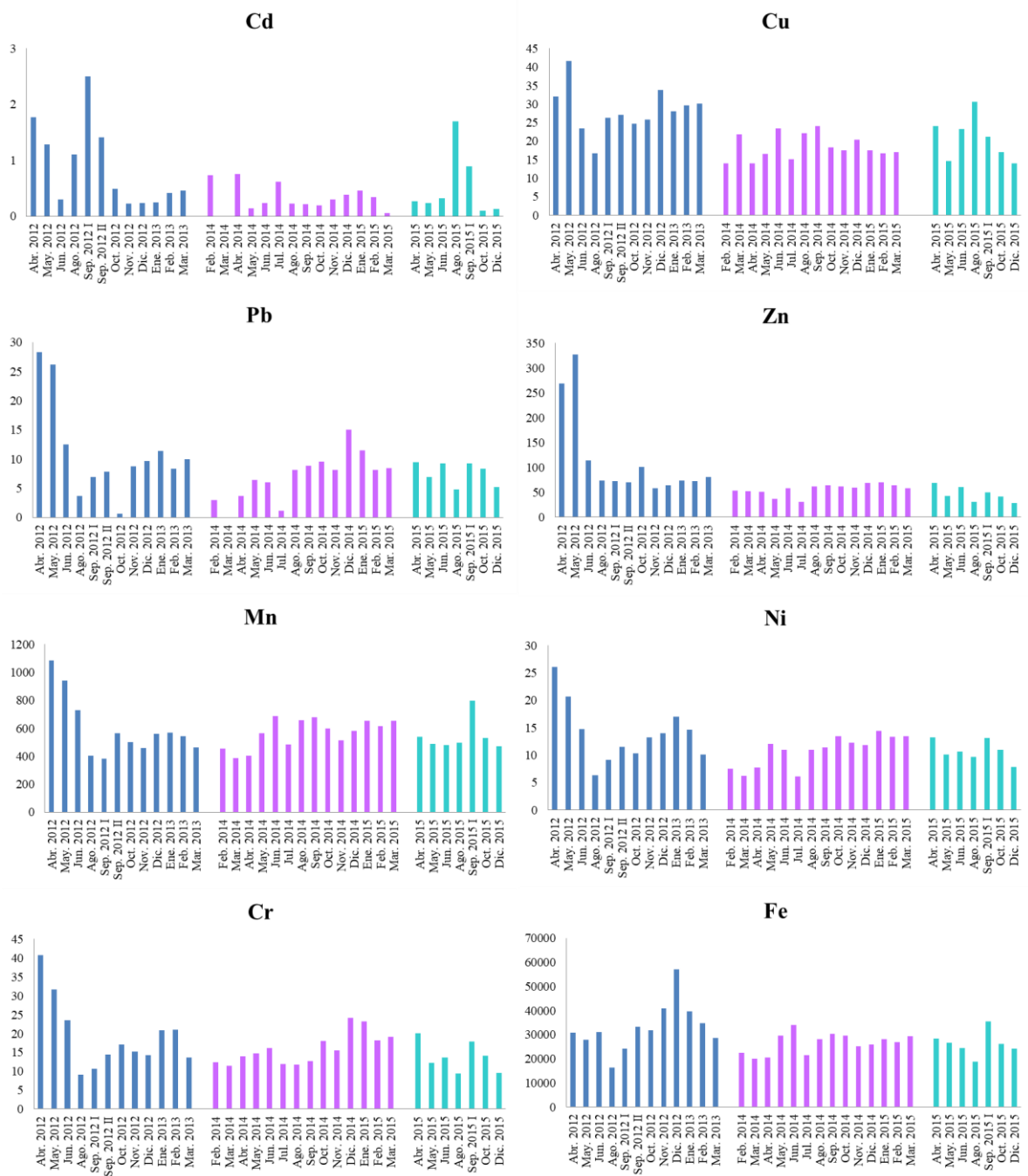


Figura 4.3 Concentraciones mensuales promedio de metales en el MPS en los tres periodos estudiados ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco).

4.1.2. Análisis estadístico

Utilizando solo las fechas que se detallan en la **Tabla 4.3**, con el fin de que los datos estén más balanceados, se realizaron pruebas no paramétricas de Friedman para el grupo A -que incluye los sitios PC, M, G y CV muestreados durante el período I y III-, y para el grupo B -que incluye los sitios PC, CV y B17 muestreados durante el período II-, por separado con el fin de ver si existían diferencias estadísticas significativas entre los sitios de muestreo y entre los meses de muestreos.

Tabla 4.3. Fechas de muestreo de los distintos sitios. Celdas coloreadas indican fechas muestreadas. PC: Cuatrerros (rojo), M: Maldonado (marrón), G: Galván (verde), CV: Canal Vieja (azul), B17: Boya 17 (violeta). El símbolo ✓ señala fechas de muestreo incluidas en los análisis comparativos entre sitios y entre meses.

Fecha \ Sitio:	PC	M	G	CV	B17
Período I					
Abr. 2012					
May. 2012	✓	✓	✓	✓	
Jun. 2012	✓	✓	✓	✓	
Ago. 2012	✓	✓	✓	✓	
Sep. 2012 I	✓	✓	✓	✓	
Sep. 2012 II	✓	✓	✓	✓	
Oct. 2012	✓	✓	✓	✓	
Nov. 2012	✓	✓	✓	✓	
Dic. 2012	✓	✓	✓	✓	
Ene. 2013	✓	✓	✓	✓	
Feb. 2013	✓	✓	✓	✓	
Mar. 2013	✓	✓	✓	✓	
Período II					
Feb. 2014					
Mar. 2014					
Abr. 2014					
May. 2014					
Jun. 2014					
Jul. 2014					
Ago. 2014	✓			✓	✓
Sep. 2014	✓			✓	✓
Oct. 2014	✓			✓	✓
Nov. 2014	✓			✓	✓
Dic. 2014	✓			✓	✓
Ene. 2015	✓			✓	✓
Feb. 2015	✓			✓	✓
Mar. 2015					
Período III					
Abr. 2015	✓	✓	✓	✓	
May. 2015	✓	✓	✓	✓	
Jun. 2015	✓	✓	✓	✓	
Ago. 2015	✓	✓	✓	✓	
Sep. 2015 I	✓	✓	✓	✓	
Sep. 2015 II					
Oct. 2015	✓	✓	✓	✓	
Dic. 2015	✓	✓	✓	✓	

- **Grupo “A”:** se encontraron diferencias estadísticas significativas ($p < 0,05$) para todos los metales menos para el Pb entre sitios (**Tabla 4.4**) y para todos los metales entre meses (**Tabla 4.5**).

Tabla 4.4: Prueba de Friedman de cada metal en cada sitio de muestreo del grupo A. F: estadístico; *: diferencia estadística significativa; ns: diferencia estadística no significativa.

	<i>F</i>	Valor <i>p</i>
Cd	4,96 **	0,004
Cu	4,04 *	0,037
Zn	4,75 **	0,005
Pb	0,84 ^{ns}	0,47
Ni	3,52 *	0,021
Cr	4,89 **	0,005
Mn	4,48 **	0,007
Fe	9,13 ***	<0,001

Tabla 4.5. Prueba de Friedman de cada metal en cada mes de muestreo para el grupo A. F: estadístico; *: diferencia estadística significativa; ns: diferencia estadística no significativa.

	F	Valor p
Cd	4,35***	<0,001
Cu	2,99**	0,0025
Pb	16,01***	<0,001
Zn	8,32***	<0,001
Mn	2,31*	0,0159
Ni	4,84***	<0,001
Cr	6,94***	<0,001
Fe	6,71***	<0,001

- **Grupo “B”**: Se encontraron diferencias estadísticas significativas ($p < 0,05$) para el Pb, Ni, Cr y Mn entre sitios (**Tabla 4.6**), y para el Cr y el Ni entre los meses (**Tabla 4.7**).

Tabla 4.6: Prueba de Friedman de cada metal en cada sitio para el grupo B. F: estadístico; *: diferencia estadística significativa; ns: diferencia estadística no significativa.

	<i>F</i>	valor <i>p</i>
Cd	2,90 ns	0,093
Cu	1,00 ns	0,40
Zn	2,17 ns	0,16
Pb	8,00 **	0,006
Ni	7,36 **	0,008
Cr	4,50 *	0,035
Mn	4,50 *	0,035
Fe	0,53 ns	0,60

Tabla 4.7: Prueba de Friedman de cada metal en cada mes para el grupo B. F: estadístico; *: diferencia estadística significativa; ns: diferencia estadística no significativa.

	F	Valor p
Cd	0,95 ns	0,4983
Cu	1,99 ns	0,1459
Pb	0,81 ns	0,5801
Zn	0,31 ns	0,918
Mn	2,95 ns	0,0524
Ni	4,04*	0,019
Cr	6,84**	0,0024
Fe	1,17 ns	0,3818

Además, se realizaron análisis de correlación de Spearman entre las variables ambientales y las concentraciones de metales en el MPS y entre las concentraciones de metales en el MPS entre sí.

Teniendo en cuenta un $|r|$ crítico de 0,184, con una probabilidad de error del 5%, se encontraron correlaciones significativas entre: la temperatura y Cu, Ni y Fe; la salinidad y Cu y Zn; concentración de MPS y todos los metales menos Cu y Zn; el pH con todos los metales menos Cd y Cu; y el OD con Cu, Pb, Zn, Ni, Cr y Fe (**Tabla 4.8**).

Tabla 4.8: Matriz de correlación entre las variables físico-químicas y la concentración de metales en el MPS. Valores subrayados: correlaciones significativas.

	Temp.	Sal	Conc. MPS	pH	OD
Cd	-0,07	0,06	<u>-0,37</u>	-0,1	-0,04
Cu	<u>0,19</u>	<u>0,21</u>	-0,03	0,11	<u>-0,19</u>
Pb	0,15	0,01	<u>0,25</u>	<u>0,21</u>	<u>-0,36</u>
Zn	0,09	<u>0,24</u>	-0,07	<u>0,26</u>	<u>-0,24</u>
Mn	-0,04	-0,01	<u>0,34</u>	0,18	-0,04
Ni	<u>0,27</u>	0,05	<u>0,35</u>	<u>0,19</u>	<u>-0,33</u>
Cr	0,13	0,08	<u>0,32</u>	<u>0,28</u>	<u>-0,35</u>
Fe	<u>0,28</u>	0,15	<u>0,33</u>	<u>0,2</u>	-0,17

Por otro lado, con un $|r|$ crítico de 0,184 y con una probabilidad de error del 5%, se encontraron correlaciones significativas entre todos los metales entre sí, excepto para el Cd, que sólo se correlacionó con el Cu y el Zn (**Figura 4.4**).

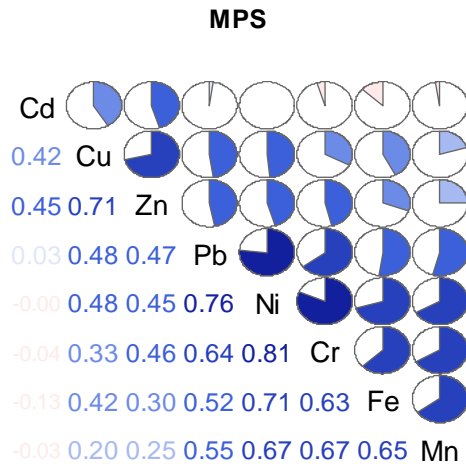


Figura 4.4: Correlaciones entre metales en el MPS, combinando los datos de todos los sitios. Correlaciones más fuertes en azul oscuro, en celeste correlaciones más débiles.

4.2. Discusión

El MPS es uno de los agentes más importantes que controla la reactividad, el transporte y los impactos biológicos de las sustancias en los ambientes acuáticos y además, sirve de nexo para la transferencia de elementos trazas entre la columna de agua, los sedimentos de fondo y la cadena trófica (Turner & Millward, 2002). En los estuarios, la transferencia de metales es muy significativa debido a la generación regular y a la deposición-resuspensión cíclica del MPS. Particularmente, el EBB se caracteriza por presentar una importante cantidad de MPS con un gran contenido de metales (Fernández Severini *et al.*, 2017). Por lo tanto, estudiar el rol que cumplen las partículas en suspensión en los ciclos biogeoquímicos de los constituyentes traza en este ambiente estuarino es fundamental.

En el presente trabajo, las concentraciones de metales particulados analizados variaron temporalmente, tanto entre los tres períodos estudiados, como entre los meses dentro de cada período, y los mayores valores se hallaron en el período I que comprende desde abril de 2012 hasta marzo de 2013. Específicamente, excepto para el Cd y el Fe, las mayores concentraciones del resto de los metales se encontraron en abril y mayo de 2012. Esto puede deberse a que en estos meses del año 2012 se comenzaron

a realizar dragados en el Canal Principal, lo cual genera una resuspensión de los sedimentos de fondo con una consecuente liberación de metales pesados. Además, en el período I las precipitaciones fueron menores (casi la mitad) que en el período II y III (INTA, 2012) y esto se debe a que entre los años 2014 y 2015 ocurrió un evento El Niño muy marcado caracterizado por ser muy lluvioso (Ferrelli, 2016). Esto puede explicar en parte que en los períodos II y III presenten concentraciones menores de metales por un posible efecto de “dilución”. En relación a esto, se sugiere que se estudien con más detalles los efectos climáticos sobre la dinámica de los metales pesados en el EBB.

En cuanto a la distribución espacial, la variación entre sitios no fue tan evidente, aunque, se detectó una tendencia que indica que los sitios CV y M contienen los mayores niveles de todos los metales analizados. Ambas estaciones se corresponden con zonas de descargas de desechos cloacales y/o industriales, lo cual podría explicar en parte estos resultados. CV recibe la descarga Cloacal Principal de la ciudad de Bahía Blanca y algunas pocas empresas, principalmente de la industria de acumuladores (baterías), vuelcan sus afluentes a la red cloacal (Cifuentes et al., 2012). Por otro lado, cerca de CV también descarga el Canal Napostá, por lo que podría deducirse que este canal aporta concentraciones considerables de metales pesados al EBB. Sin embargo, según los informes del Programa Integral de Monitoreo del Estuario de Bahía Blanca (PIM 2013, 2014, 2015) nunca se detectaron Cd, Pb, Cu, Hg y Ni en este curso de agua en la fase disuelta (Comité Técnico Ejecutor, 2013, 2014, 2015). En el caso del sitio M, se encuentra próxima a la zona de un ex basural, el cual fue depósito de residuos durante más de 30 años y si bien fue clausurado en 1992, aún recibe vuelcos clandestinos. El lixiviado es permanente y se favorece por la constante inundación, lo que podría constituir un ingreso difuso y permanente de metales al sistema (Cifuentes et al., 2012). Por otra parte, los sitios que se encuentran más alejados de las descargas urbanas e industriales, (PC y B17) presentaron concentraciones relativamente bajas de metales.

La interacción entre partículas y metales juega un importante rol en la regulación de los metales disueltos (la fase más biodisponible). Además, la adsorción es el primer paso en la eliminación de los metales de los ciclos hidrológicos (el último paso son los sedimentos oceánicos). Cambios en los parámetros ambientales, como el pH, la salinidad o la descarga de agentes complejantes afectan los procesos de

adsorción/desorción (Salomons & Förstner, 1984). En este sentido se encontraron correlaciones positivas fuertes entre la concentración de MPS y la concentración de Pb, Mn, Ni, Cr y Fe, lo cual indica que estos metales están fuertemente asociados a las partículas en suspensión, pudiendo ser transportados hacia el océano y a través de las cadenas tróficas, y entre el pH y la concentración particulada de todos los metales - excepto el Cd y el Cu- lo que significa que a medida que aumenta el pH la adsorción de estos metales a las partículas es mayor. Por otro lado, se encontraron correlaciones negativas entre el OD y todos los metales menos el Cd y el Fe, lo cual puede deberse a que el aumento de OD aumenta el potencial redox y favorece la liberación de metales a la fase disuelta (Khalid *et al.*, 1978; Kelderman & Osman, 2007).

A continuación, se discuten los resultados obtenidos para cada metal en particular:

El **CADMIO** presentó un patrón estacional bastante marcado en los períodos I y II, encontrándose los mayores valores en otoño (abril y mayo de 2012) y fines de invierno/comienzos de primavera (septiembre 2012 y agosto y septiembre 2015), y los menores valores en los meses de más cálidos. Además el test no paramétrico de Friedman señala diferencias estadísticas significativas entre los meses de muestreo para estos dos períodos. También se encontró una correlación negativa con la temperatura, lo que indica que las concentraciones de Cd particulado aumentan con el descenso de la temperatura. Se sabe que la temperatura tiende a incrementar el rango de difusión hacia la fase disuelta de los metales pesados (Casterlin & Reynolds, 1980), por lo que se podría deducir que a menores temperaturas el rango de difusión es menor y, por lo tanto, el Cd permanecería ligado al MPS. Esto también explicaría en parte la estacionalidad observada. En este sentido, La Colla (2016) detectó los niveles más altos de Cd disuelto en los meses más cálidos del período 2012-2013.

En cuanto al período II, la estacionalidad no fue tan marcada y no se encontraron diferencias significativas entre meses.

Considerando la distribución espacial, existió una gran diferencia entre los sitios, hallándose los mayores valores promedio en los sitios cercanos a descargas cloacales de la ciudad de Bahía Blanca y los menores valores promedio en el sitio más externo y alejado de las descargas industriales y cloacales. En tal sentido, se

encontraron diferencias estadísticas significativas entre los sitios del grupo A (períodos I y III), pero no para los del grupo B (período II). Aunque no sería lo esperado, el Cd particulado se correlacionó fuerte y negativamente con la concentración de MPS. Esto puede deberse al “efecto de la concentración de partículas (p.c.e)”, es decir, la disminución inesperada del coeficiente de partición (K_d) a medida que aumenta la concentración de MPS (Benoit & Rosan, 1999). Existen tres posibles causas que podrían explicar este efecto (Benoit & Rosan, 1999; La Colla, 2016): 1) El MPS posee sitios de complejación para metales, algunos de los cuales tienen bajas constantes de complejación (sitios débiles) y son más abundantes, y otros tienen altas constantes de complejación (sitios fuertes) (Dzombak & Morel, 1990). Asumiendo reacciones reversibles, en el equilibrio los metales debieran ocupar los sitios fuertes. A bajas densidades de MPS los metales ocupan solamente los sitios fuertes mientras que a altas densidades éstos se complejan progresivamente con los sitios más débiles. Así, los períodos con grandes niveles de MPS (ligados a mayores incorporaciones de metales) se van a asociar a mayores niveles de metales disueltos y a menores valores de K_d , ya que los metales van a estar complejados con sitios débiles. 2) El MPS está asociado a partículas de gran tamaño y menor superficie disponible, es decir con menor cantidad de lugares para complejar/adsorber metales. 3) Los filtros convencionales (con un poro nominal de $0,45 \mu\text{m}$) no discriminan adecuadamente entre formas disueltas y particuladas, ya que las partículas coloidales pueden atravesar este filtro y pasar a formar parte de la fracción disuelta. La variación sistemática de la cantidad de coloides puede explicar el p.c.e ya que el Cd tiene una alta afinidad por la materia orgánica presente en la materia orgánica disuelta (Valenta *et al.*, 1986).

En comparación con estudios previos realizados en el EBB (**Tabla 4.9**), Andrade (2001), Botté (2004), Fernández Severini (2008) y La Colla (2016) encontraron valores de Cd particulado superiores a los encontrados en este estudio, tanto para la zona interna como para la zona externa del estuario. Sin embargo, a excepción de Fernández Severini (2008) que registró un valor extraordinario de $32,83 \mu\text{g g}^{-1}$ en G, estación cercana a las descargas industriales, ninguno de los otros autores registró valores máximos mayores a los de este estudio, lo que indicaría que el estuario recibe aportes puntuales de este metal, principalmente en los sitios afectados por descargas cloacales. Además en todos los casos coincide que los mayores valores se corresponden con los meses más fríos.

Comparando con otros estuarios alrededor del mundo con influencia antrópica (**Tabla 4.9**), se encontraron valores mayores en el Estuario Tagus (Portugal) (Duarte & Caçador, 2012) y en el Estuario del río Daliao (China) (Ma *et al.*, 2015) y valores inferiores en la Bahía de Gökova (Turquía) (Demirak *et al.*, 2012) y en el Estuario Yellow River (China) (Gao *et al.*, 2015).

A diferencia de otros metales, el Cd tiene una baja afinidad por los ligandos orgánicos y una alta afinidad por los iones cloruros (Turner *et al.*, 2008). Por este motivo, y teniendo en cuenta que el EBB llega a tener salinidades muy altas en períodos de sequía, es necesario monitorear las concentraciones de este metal ya que es un metal potencialmente tóxico aún en bajas concentraciones. En este sentido, el cadmio es uno de los mayores agentes tóxicos asociados a contaminación ambiental y es clasificado como carcinogénico Clase I por la Agencia Internacional Para la Investigación del Cáncer (IARC, 1993).

Las concentraciones de **COBRE** no se presentaron grandes variaciones a lo largo de los meses, salvo por los picos de valores máximos encontrados en mayo y diciembre de 2012 y en agosto de 2015. Debido a esto, se encontraron diferencias estadísticas significativas entre los meses de muestreo para el grupo A aunque no se encontraron diferencias estadísticas significativas entre meses para el grupo B.

Respecto a la dinámica espacial, se puede notar que el sitio cercano a la descarga cloacal presentó valores promedio relativamente mayores al resto de los sitios y que la estación más externa presentó concentraciones relativamente menores, aunque solo se hallaron diferencias estadísticas significativas entre los sitios del grupo A.

Los valores de Cu registrados durante este trabajo son mayores a los registrados previamente en el EBB por Andrade (2001), Botté (2004) y Fernández Severini (2008), aunque menores a los registrados recientemente por La Colla (2016) (**Tabla 4.9**), es decir, que las concentraciones de este metal en la fracción particulada se han incrementado con el tiempo.

En relación con otros estuarios del mundo, los valores hallados en el EBB son superiores a los registrados por Angel *et al.* (2010) en el estuario de Port Curtis (Australia), por Duarte & Caçador (2012) en el estuario Tagus (Portugal), por Demirak *et al.* (2012) en la Bahía de Gökova (Turquía), por Gao *et al.* (2015) en el estuario del

río Yellow (China) y por Ma *et al.* (2015) en el estuario del río Daliao (China), pero inferiores a los registrados por Shynu *et al.* (2012) en el estuario de Mondovi y por Suja *et al.* (2017) en el estuario de Kali, ambos en India.

Como se mencionara en párrafos anteriores, habría un aumento en los niveles de cobre en el estuario en los últimos años. Sin embargo, el cobre es un metal ampliamente distribuido en la naturaleza en sus estados libre y formando complejos con bases fuertes -como carbonatos, nitratos, sulfatos, cloruros, amonios e hidróxidos- o asociado con la fase coloidal (Moore & Ramamoorthy, 1984). Es un metal esencial para el funcionamiento de muchas metaloproteínas y enzimas, y su toxicidad es escasa dependiendo principalmente de la cantidad de iones libre Cu^{+2} y no de la concentración total (Hall & Anderson, 1995). De todas maneras, el aumento sostenido de altas concentraciones de cobre particulado puede resultar en procesos de bioacumulación y biomagnificación significativos y por lo tanto, producir efectos negativos en la biota del EBB.

El **PLOMO** presentó un patrón estacional significativo, hallándose los valores relativamente más altos en otoño (abril 2012, mayo 2012 y abril 2015) y fines de primavera (Diciembre 2014) y los valores relativamente más bajos en invierno (agosto 2012, julio 2014 y agosto 2012). Además, las concentraciones de Pb particulado se correlacionaron positivamente con la temperatura. Sin embargo, solo se encontraron diferencias estadísticas significativas entre los meses del grupo A, pero no se encontraron diferencias estadísticas para el grupo B.

En cuanto a la distribución espacial, si bien las variaciones entre sitios de muestreo no fueron tan evidentes, y solo se encontraron diferencias estadísticas significativas entre los sitios del grupo B, se detectó que el valor promedio relativamente más alto fue reportado en el sitio que recibe descargas cloacales. En estudios anteriores en el EBB, Andrade (2001) y La Colla (2016) hallaron menores valores de concentración de este metal, mientras que Botté (2004) y Fernández Severini (2008) determinaron rangos levemente superiores (**Tabla 4.9**). En comparación con otros estuarios del mundo, Demirak *et al.* (2012) encontraron valores similares en Bahía de Gökova (Turquía), mientras que Duarte & Caçador (2012), Gao *et al.* (2015), Shynu *et al.* (2012), Suja *et al.* (2017) y Ma *et al.* (2015) encontraron valores mayores

en los estuarios de Tagus (Portugal), Yellow River (China), Mandovi (India), Kali (India) y del río Daliao (China) respectivamente (**Tabla 4.9**).

Algunos de los niveles de plomo registrados en el presente estudio fueron significativamente altos, y debido a que es un metal no esencial conocido por ser tóxico incluso a bajas concentraciones, puede producir efectos indeseables en los organismos estuarinos. Aunque en la corteza terrestre se encuentra en pequeñas cantidades, es ampliamente utilizado en procesos industriales. Además, es altamente reactivo con las partículas, por lo que se asocia fácilmente con el MPS (Nguyen *et al.*, 2005) y en estuarios es común encontrarlo asociado a óxidos de hierro y manganeso, así como a partículas orgánicas (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1984). Además, tiene varios efectos negativos sobre la salud del ser humano (por ejemplo, inhibición de la síntesis de hemoglobina, fallas reproductivas, encefalopatías, defectos neurofísicos, anemia renal) y la EPA lo clasifica como un probable carcinógeno (Marmiroli & Maestri, 2008). Por lo tanto, es necesario el monitoreo continuo de este metal, particularmente en aquellos sitios donde los niveles fueron altos –tales como los próximos a la descarga cloacal–.

Para el **ZINC**, si bien las diferencias estadísticas fueron significativas entre los meses de muestreo para el grupo A, la variación a lo largo del tiempo no es tan notable, a excepción de los meses de abril y mayo de 2012 que presentaron valores promedios muy altos en comparación con el resto de los meses. El período II no mostró variaciones notables entre meses y las diferencias estadísticas no fueron significativas. Además, no se encontró una correlación marcada entre la concentración particulada de este metal y la temperatura.

Respecto a la distribución espacial, el sitio que recibe aportes cloacales presentó los valores relativamente más altos, mientras que el sitio más interno presentó los valores promedios más bajos. En este sentido, solo los sitios del grupo A difirieron estadísticamente, lo que puede deberse a que dentro del grupo B, para realizar el análisis estadístico, sólo se tomaron en cuenta algunas fechas (desde agosto 2014 hasta febrero 2015) para mantener balanceado el modelo, y se dejaron afuera los meses más cálidos.

Previamente, Andrade (2001) y Botté (2004) detectaron concentraciones similares a las de este estudio (**Tabla 4.9**). Sin embargo, en el año 2012 se registraron

valores extraordinarios de este metal: La Colla (2016) reportó un valor de $474 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s. en el mes de octubre y en este estudio se reportó un valor de $631,20 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s. en mayo. Esto indica que ese año, el estuario pudo haber recibido descargas puntuales y específicas de este metal.

En los estuarios de Port Curtis (Australia) y en el del Río Yellow (China) y en la Bahía de Gökova, los niveles de Zn particulado fueron menores a los determinados en este estuario (**Tabla 4.9**); mientras que en los estuarios de Tagus (Portugal), Kali (India), del río Daliao (China) y de Mandovi (India) los niveles fueron mayores (**Tabla 4.9**).

El zinc es relativamente raro en la naturaleza, aunque tiene una larga historia de uso industrial ya que sus depósitos están localizados en zonas puntuales y es de fácil extracción (Moore & Ramamoorthy, 1984). Es un micronutriente esencial y forma parte de numerosas metaloenzimas, aunque a grandes concentraciones puede incrementar la acidez del agua y puede tener efectos tóxicos para la biota. De esta manera, algunos de los altos niveles registrados en el presente estudio y en los últimos años por La Colla (2016), son un signo de alarma y debe seguir siendo monitoreado debido a los efectos tóxicos que puede presentar este metal.

Para el **NIQUEL**, la variación temporal presentó los mayores valores promedio en los meses de abril y mayo de 2012, de enero 2013, de octubre 2014 y de enero, abril y septiembre de 2015; y los menores valores en invierno (agosto 2012, julio 2014 y agosto 2015). Además estadísticamente se encontraron diferencias significativas para ambos grupos y una correlación positiva con la temperatura.

En cuanto a la variación entre sitios, se encontraron diferencias estadísticas significativas para ambos grupos, y se pueden observar concentraciones relativamente mayores en el sitio próximo a un ex basural y concentraciones relativamente menores en el sitio más interno.

Previamente en el estuario, tanto Botté (2004) como La Colla (2016) determinaron rangos similares, mientras que Andrade (2001) determinó un rango levemente superior. Esto significa que el aporte de Ni en este sistema es constante a lo largo del tiempo. En los estuarios de Yellow River (China), Mandovi (India) Kali

(India), del río Daliao (China) y Tagus (Portugal) se han registrado valores superiores (**Tabla 4.9**).

El níquel es un metal esencial para el fitoplancton. En el agua de mar el Ni(+2) forma complejos con ligandos inorgánicos (haluros, sulfatos, fosfatos, carbonatos y carbonilos) y orgánicos (especialmente con ligandos donantes de átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre), y las asociaciones con óxidos de Fe-Mn son un importante modo de transporte. (Marmiroli & Maestri, 2008).

Para el **CROMO**, la variación temporal fue bastante notoria: mientras que el otoño de 2012 y el verano, el otoño y la primavera de 2015 presentaron los mayores valores promedio, los inviernos de los tres períodos mostraron los valores promedios más bajos. De acuerdo con esto, se encontraron diferencias estadísticas significativas entre los meses tanto en el grupo A como en el grupo B y una correlación positiva con la temperatura.

La variación espacial también es bastante marcada, ya que el sitio próximo a un ex basural presentó la mayor concentración promedio y el sitio más interno la menor. Más aún, las diferencias estadísticas fueron significativas para los dos grupos de sitios. Andrade (2001), Botté (2004) y La Colla (2016) reportaron niveles inferiores en este mismo estuario, lo que podría significar que los aportes de Cr en el EBB han aumentado con el tiempo.

En otros estuarios del mundo Gao *et al.* (2015), Shynu *et al.* (2012), Suja *et al.* (2017) y Ma *et al.* (2015) han informado concentraciones superiores a los de este estudio, mientras que Duarte & Caçador (2012) informaron un valor promedio bastante inferior.

En cuanto al EBB, existe una tendencia de aumento de cromo particulado en el tiempo, lo cual podría ser un signo de alarma debido a los efectos tóxicos que puede presentar este metal. En este sentido, los dos estados de oxidación más importantes del cromo en el agua de mar son el Cr (III) y el Cr (VI). En aguas bien oxigenadas, el Cr (VI) es termodinámicamente más estable. Sin embargo, el Cr (III), que es cinéticamente más estable, persiste ligado a los sólidos (Moore & Ramamoorthy, 1984). El Cr (VI) se reduce fácilmente por Fe (+2), sulfuros disueltos y ciertos compuestos orgánicos con grupos sulfhidrilo, mientras que el Cr (III) se oxida rápidamente por un gran exceso de

MnO₂. Esto último se ve reflejado en la alta correlación positiva que hay entre el Cr y el Fe y el Mn. Aunque el Cr es un elemento esencial, hay suficiente evidencia que muestra que el Cr (VI) es carcinógeno. El Cr (III) por su parte es menos móvil y menos tóxico (Marmioli & Maestri, 2008).

La distribución temporal del **HIERRO** no mostró un patrón definido, sin embargo se hallaron diferencias estadísticas significativas para el grupo A, registrando los niveles promedios relativamente más elevados en los meses de primavera (noviembre y diciembre 2012 y septiembre 2015) y los más bajos en invierno (agosto de 2012 y 2015). Por su parte, el grupo B no mostró grandes variaciones a lo largo del tiempo y las diferencias estadísticas no fueron significativas, aunque sí se puede remarcar que los valores promedio relativos más bajos también se hallaron en invierno (Julio 2014). De hecho, las concentraciones de hierro se correlacionaron positivamente con la temperatura.

La variación espacial no fue tan evidente, aunque el grupo A presentó diferencias estadísticas significativas. Los mayores valores promedio se encontraron en los sitios próximos a descargas industriales, y el menor valor promedio en el sitio que recibe descargas cloacales, de lo que se podría deducir que los desechos industriales aportan gran cantidad de este metal al ambiente.

En este estuario, Andrade (2001) registró valores inferiores, mientras que La Colla (2016) registró valores un poco más elevados, es decir, el aporte de este metal al sitio estudiado se ha incrementado a lo largo del tiempo. En otros estuarios del mundo afectados por la actividad antrópica, se registraron valores menores en los estuarios de Port Curtis (Australia) y Mandovi (India) y en la Bahía de Gökova (Turquía), y valores mayores en los estuarios de Kali (India) y del río Daliao (China) (**Tabla 4.9**).

El hierro no es un elemento traza sino que es un metal ampliamente distribuido en los ambientes acuáticos. En el agua de mar se encuentra en los estados de oxidación de Fe(II) y Fe (III), tanto en la fase disuelta como en la particulada, aunque la mayor proporción se presenta en la particulada ya que es bien adsorbido a partículas con tiempos de residencia que van desde semanas en aguas superficiales a años en aguas profundas (Bowie *et al.*, 2002). Esto se ve bien reflejado en la correlación altamente positiva que se encontró entre el Fe y la concentración de MPS. Además es un

micronutriente esencial para los organismos vivo y tiene un papel fundamental en la producción planctónica de los océanos, y por lo tanto, en el consumo y producción de gases asociados con el cambio climático.

El **MANGANESO** no mostró grandes variaciones a lo largo del tiempo, excepto por los meses de abril y mayo de 2012 que nuevamente presentan valores promedios relativamente más elevados que el resto de los meses. Conforme a esto, las diferencias estadísticas fueron significativas entre los meses del período I y III.

Sobre la dinámica espacial, los sitios cercanos a descargas industriales y el sitio más externo mostraron valores promedios similares, mientras que el sitio más externo y el que recibe efluentes cloacales presentaron las concentraciones promedios más bajas. Además estadísticamente se encontraron diferencias significativas entre estos sitios y una alta correlación positiva con la concentración de MPS, lo que demostraría que este metal es de origen industrial y que es trasportado por el MPS a la zona más externa del EBB.

Anteriormente en esta misma zona de estudio, Botté (2004) registró valores inferiores, mientras que La Colla (2016) registró valores promedio similares (**Tabla 4.9**) a los registrado en el presente trabajo, de lo que se infiere que las concentraciones particuladas de este metal se han incrementado a lo largo los años. En otros estuarios del mundo afectados por el hombre, Shynu *et al.* (2012), Suja *et al.* (2017) y Ma *et al.* (2015) informaron valores significativamente superiores en los estuarios de Mandovi (India), Kali (India) y del Río Daliao (China) respectivamente; mientras que Angel *et al.* (2010) registraron valores inferiores en el estuario de Port Curtis (Australia) (**Tabla 4.9**).

El Mn también es un metal esencial para los organismos y forma parte de numerosas enzimas. En los ambientes marinos se lo puede encontrar como óxidos de Mn (III y IV) insolubles y como ión soluble Mn (II). Los óxidos e hidróxidos de Fe tienen una gran influencia en la dinámica de éste metal ya que actúan como catalizadores en la oxidación y precipitación del Mn (II) (Sholkovits, 1978; La Colla, 2016). Es importante mencionar que los óxidos de hierro y manganeso están involucrados en los procesos de óxido-reducción de otros metales (como por ejemplo el Cr y el Ni), y además son importantes hospedadores para metales trazas contaminantes

gracias a su alta capacidad adsorptiva y a su bajo grado de cristalización (Hatje *et al.*, 2001). De esta manera, los aumentos de Mn registrados en los últimos años en el EBB pueden haber favorecido la adsorción de otros metales tales como el cromo y el zinc, los cuales también han ido en aumento a lo largo de los últimos años.

Por último, salvo el Cd que sólo se correlacionó positivamente con el Cu y el Zn, el resto de los metales se correlacionaron positivamente entre sí, es decir, existe una proporción constante entre todos los elementos analizados y a su vez, evidencia que están sujetos a los mismos procesos biogeoquímicos que ocurren en este estuario. Esto se puede ver reflejado en la **Figura 4.4**, que muestran qué metales se comportan de manera similar.

Tabla 4.9: Concentración de metales pesados particulados en el Estuario de Bahía Blanca y otros estuarios del mundo ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco).

Area de Estudio	Cd	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Cr	Fe	Referencia
Estuario Bahía Blanca	n.d.-7,53	7,34-85,67	n.d-31,25	24,65-631,20	111,57-1293	4,89- 31,05	5,00- 51,14	6541- 64590	Presente estudio
Estuario de Bahía Blanca	<0,2-8	12-60	<0,5-5,5	98-395	92,79-404,29	0,5-50	<0,6-28	11540-29360	Andrade, 2001
Estuario de Bahía Blanca	0,9-4,9	13,3-31	<0,5-50	31,89-299,92		6,67-27,27	8,52-30,54		Botté, 2004
Estuario de Bahía Blanca	<0,01-32,83	<0,04-62,78	<0,5-68,6						Fernández Severini, 2008
Estuario de Bahía Blanca	<LDM-11	24-224	4,6-21	54-474	634-1480	4,5-32	1,1-35	22000-96000	La Colla, 2016
Estuario Port Curtis (Australia)		<3-50		<3-230	190-950			7050-16200	Angel <i>et al.</i> , 2010
Estuario Tagus (Portugal)	26	16	157	8689		50	15		Duarte & Caçador, 2012
Bahía de Gökova (Turquía)	0,078-0,579	0,427-2,876	0,276-36,784	78-408				4591-21519	Demirak <i>et al.</i> , 2012
Estuario Yellow River (China)	0,226-0,301	26,1-37,8	28,4-36,7	70,2-96,6		27,5-40,6	58,6-83,9		Gao <i>et al.</i> , 2015
Estuario Mandovi (India)		29,9-143,8	25,1-137,8	81,7-1071,9	62000-168000	46,5-209,7	92,6-694,2	3000-19000	Shynu <i>et al.</i> , 2012
Estuario Kali (India)		55,7-365,7	21,1-203,4	133,4-1678	2000-56000	95,1-439,7	119,4-459,1	53000-132000	Suja <i>et al.</i> , 2017
Estuario del río Daliao (China)	0,16-40,47	10,53-344	8,57-671,34	0-1522	107-20030	6,5-342,2	12-444,15	5295-225287	Ma <i>et al.</i> , 2015

Capítulo 5: Metales en el microplancton

5.1. Resultados

5.1.1. Distribución de los metales pesados en el microplancton

En la **Figura 5.1** se muestra la distribución temporal y espacial de las concentraciones totales ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) de Cd, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni, Cr y Fe registradas en el microplancton. En ella, se pueden observar variaciones entre los meses de muestreo para todos los metales, aunque la diferencia entre períodos no es tan marcada como en el caso de metales en la fracción particulada. Entre los sitios de muestreo, la variación tampoco es tan marcada, sin embargo, los niveles más elevados de casi todo los metales se encontraron en CV, y las más bajas en B17. Analizando el gráfico con más detalle, se pueden notar los siguientes picos de máximas concentraciones: para el **Cadmio**, en CV en los meses de agosto 2015 ($8,89 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.), abril 2012 ($1,64 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) y abril 2015 ($1,15 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) y en M en septiembre I 2012 ($1,11 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.); para el **Cobre**, en CV tanto en abril como en septiembre I de 2015 ($141,55$ y $87,06 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s. respectivamente) y en M en noviembre de 2012 ($97,78 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.); para el **Plomo**, en CV en los meses de abril 2012 ($50,42 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.), en enero 2013 ($39,99 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) y abril 2015 ($32,82 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.); para el **Zinc**, en CV en los meses de abril 2012 ($612,35 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.), abril 2015 ($574,55 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) y septiembre I 2015 ($364,8 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.); para el **Manganeso**, en G tanto en el mes de mayo 2012 ($1146 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) como en el mes de septiembre 2015 ($675,5 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.), y en CV en junio 2012 ($1065 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.); para el **Níquel**, en CV en los meses de junio 2012 ($29,32 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.), noviembre 2014 ($29,94 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.), abril 2015 ($70,29 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) y en septiembre 2015 ($37,18 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.); para el **Cromo**, en CV en junio 2012 y febrero 2014 ($50,24$ y $51,15 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s. respectivamente); y para el **Hierro**, en G en el mes de noviembre 2012 ($71375 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.), en M y CV, ambos en el mes de diciembre 2012 (60725 y $59890 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s. respectivamente).

— PC — M — G — CV — B17

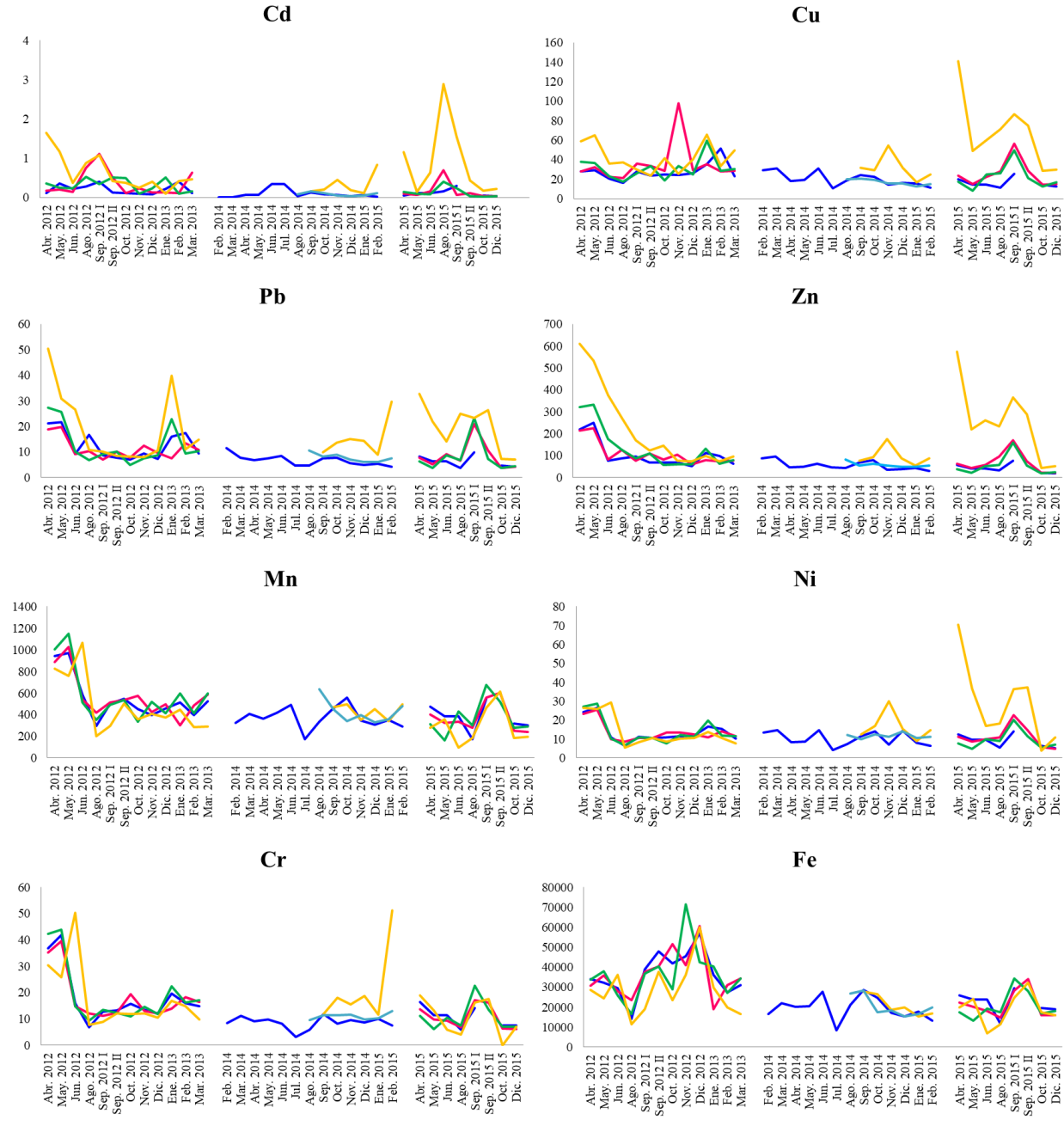


Figura 5.1: Distribución espacial y temporal de la concentración de metales en el Microplankton ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco). PC: Puerto Cuatrerros; M: Maldonado; G: Galván; CV: Canal Vieja; B17: Boya 17.

La distribución espacial del contenido de metales pesados en la fracción del microplankton se analiza con más detalle en la **Tabla 5.1** y en la **Figura 5.2**. Se puede notar que

en CV se encontraron las mayores concentraciones promedio de Cd, Cu, Pb, Zn, Ni y Cr, en G las de Mn y en M las de Fe; mientras que en el sitio B17 se registraron los menores valores promedios de Cd, Cu, Pb, Zn, Cr y Fe y en CV los de Mn y Ni.

Tabla 5.1: Medias estadísticas y desvíos estándar (D.E.) de la concentración de metales en el microplancton ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) según los sitios de muestreo. PC: Puerto Cuatrerros. M: Maldonado. G: Galván. CV: Canal Vieja. B17: Boya 17.

		PC	M	G	CV	B17
	Media	0,15	0,27	0,24		0,08
Cd	D.E.	0,12	0,30	0,18	0,64	0,04
	Media	22,21	31,41	27,50	47,83	17,09
Cu	D.E.	8,53	18,18	12,32	26,44	3,12
	Media	8,82	10,24	10,89	18,46	7,79
Pb	D.E.	4,77	4,85	7,48	11,39	1,59
	Media	71,26	92,95	101,45	202,75	58,34
Zn	D.E.	49,20	55,11	88,88	166,95	11,93
	Media	435,88	487,21	492,77	412,70	426,72
Mn	D.E.	171,33	199,35	238,25	216,03	108,53
	Media	11,18	12,51	12,07	19,00	11,55
Ni	D.E.	4,94	5,43	6,64	14,50	1,36
	Media	12,65	15,19	15,71	16,17	10,98
Cr	D.E.	7,96	8,54	10,42	12,00	1,26
	Media	26277,81	30140,00	30042,50	23850,46	20360,71
Fe	D.E.	11189,69	12286,20	13518,18	10825,05	5079,08

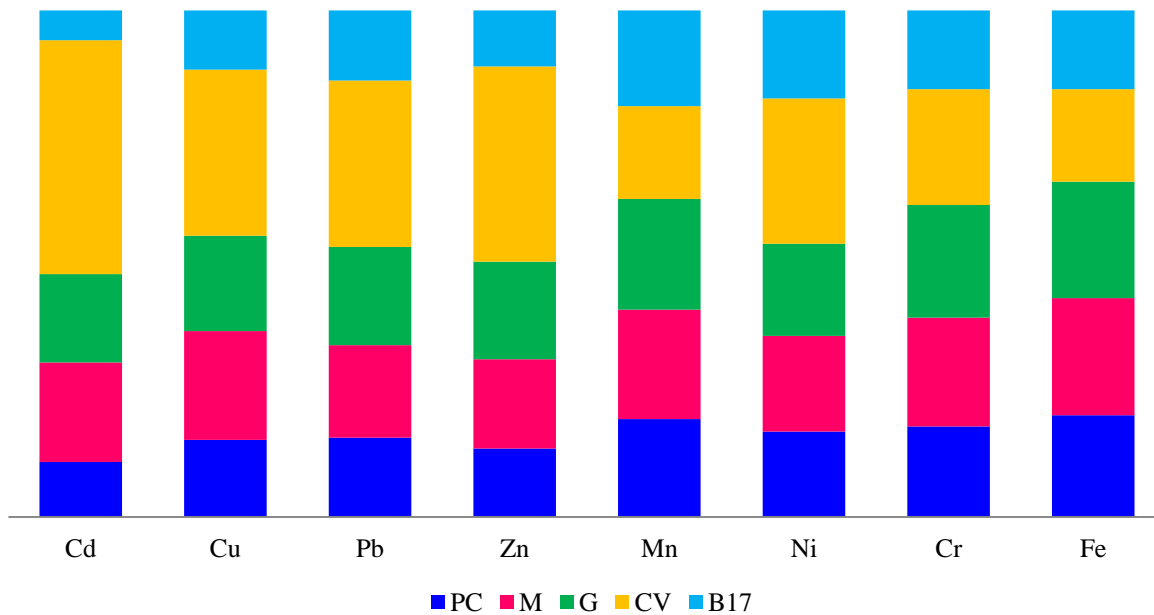


Figura 5.2: Concentración promedio de los metales en el microplankton en los distintos sitios de muestreo.

La distribución temporal se describe en la **Tabla 5.2** y en la **Figura 5.3**. Se puede observar que, en comparación con lo que pasa en la fracción particulada, la diferencia entre los tres períodos no es tan notoria. En tal sentido, las mayores concentraciones promedio de Cd y Cu se registraron en el período III, en los meses de agosto 2015 y septiembre I 2015 respectivamente, mientras que en el período I se registraron los niveles más altos de Pb y Zn, en el mes de abril 2012, de Mn, Ni y Cr, en el mes de mayo 2012 y de Fe en diciembre 2012. Por otro lado, los menores valores promedio de todos los metales se encontraron en el período II: para el Cd en los meses de febrero y marzo de 2014, y para el resto de los metales en el mes de julio de 2014.

Tabla 5.2: Medias estadísticas y desvíos estándar (D.E.) de las concentraciones de metales en el microplancton ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) de los meses muestreados.

	Cd		Cu		Pb		Zn		Mn		Ni		Cr		Fe	
	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.
Abr. 2012	0,57	0,72	38,47	14,42	29,46	14,40	341,58	187,15	912,86	77,30	25,20	1,79	36,23	4,93	31837,50	2513,07
May. 2012	0,49	0,45	40,94	16,43	24,52	4,97	336,45	139,80	974,71	162,83	26,55	1,43	37,77	8,23	32535,00	5996,98
Jun. 2012	0,24	0,10	25,69	6,96	13,80	8,63	178,19	140,37	675,71	261,29	14,94	9,59	23,97	17,52	29942,50	4445,40
Ago. 2012	0,61	0,27	23,22	9,93	11,11	4,09	153,00	81,79	313,81	92,36	6,69	1,42	9,02	2,32	16333,25	5148,95
Sep. 2012 I	0,73	0,42	30,12	4,27	8,79	1,31	107,45	43,20	450,35	102,80	10,08	1,29	11,59	2,07	33035,00	9506,40
Sep. 2012 II	0,39	0,18	28,91	5,55	9,11	1,25	102,23	24,09	530,19	19,54	10,49	0,07	12,44	0,49	41483,75	4395,19
Oct. 2012	0,27	0,20	28,69	9,63	6,97	1,44	88,51	39,69	427,39	109,25	10,07	2,59	14,49	3,97	36395,00	12621,88
Nov. 2012	0,16	0,08	45,45	35,14	9,33	2,18	77,14	19,25	435,52	56,95	11,77	1,27	13,27	1,08	48527,93	15719,24
Dic. 2012	0,21	0,15	30,22	7,27	9,09	1,43	61,35	9,33	434,53	52,57	11,41	0,78	11,61	0,77	55008,75	8559,99
Ene. 2013	0,24	0,19	49,26	16,02	21,67	13,73	105,72	22,56	462,89	123,70	15,14	3,83	18,22	3,65	31365,00	9374,26
Feb. 2013	0,26	0,18	35,68	10,82	12,85	3,50	76,85	14,92	392,06	83,91	12,77	2,10	16,34	1,37	26337,50	4607,85
Mar. 2013	0,34	0,25	33,16	11,65	11,38	2,40	79,68	13,81	497,15	143,41	10,06	1,74	14,52	3,34	29073,75	8561,91
Feb. 2014	n.d.		29,63		11,66		87,30	0,00	323,35		13,33		8,34		16485,00	
Mar. 2014	n.d.		31,27		7,72		95,12	0,00	403,70		14,46		11,06		21950,00	
Abr. 2014	0,06		18,24		6,78		47,79	0,00	362,05		8,05		8,98		20245,00	
May. 2014	0,06		19,72		7,44		49,52	0,00	414,50		8,67		9,77		20360,00	
Jun. 2014	0,34		31,07		8,58		62,73	0,00	489,35		14,45		8,27		27710,00	
Jul. 2014	0,34		10,80		4,78		46,89	0,00	173,10		4,14		3,12		8303,00	
Ago. 2014	0,05	0,03	19,57	1,11	7,65	4,18	62,90	28,35	485,30	213,83	9,65	3,53	7,73	2,59	23815,00	4094,15
Sep. 2014	0,15	0,02	25,68	5,60	8,52	1,16	66,97	11,10	457,75	7,05	11,15	1,18	11,72	0,22	28190,00	417,25
Oct. 2014	0,13	0,06	23,84	5,16	10,10	3,09	79,29	15,32	462,45	112,32	14,43	2,30	12,58	5,02	22848,39	4816,26
Nov. 2014	0,18	0,23	28,53	22,87	9,30	5,10	87,94	76,44	361,96	29,29	15,94	12,29	12,25	3,00	18033,61	841,70
Dic. 2014	0,08	0,09	21,42	9,29	8,50	5,16	58,35	26,01	360,53	76,90	14,49	0,68	12,35	5,52	16923,17	2605,73
Ene. 2015	0,07	0,03	15,02	2,29	6,83	1,76	49,38	4,76	348,65	9,50	9,09	1,35	10,59	0,85	16575,64	1280,36
Feb. 2015	0,32	0,44	17,19	6,93	13,76	13,92	57,32	28,69	421,07	114,19	10,68	4,08	23,88	23,78	16648,72	3284,82

Abr. 2015	0,36	0,53	50,66	60,65	13,73	12,75	183,52	260,90	364,70	88,65	25,34	30,03	15,04	3,29	21336,25	3531,93
May. 2015	0,10	0,03	21,80	18,42	9,32	8,50	81,20	92,49	304,74	99,87	14,81	14,59	10,08	3,04	20305,00	5043,15
Jun. 2015	0,25	0,26	30,62	20,23	9,57	3,30	103,14	106,19	309,63	150,13	11,45	3,59	9,22	2,40	16927,88	7226,07
Ago. 2015	1,03	1,26	34,20	25,94	10,55	9,72	105,43	89,87	233,45	64,91	10,77	5,29	6,05	1,46	13852,25	2933,17
Sep. 2015 I	0,53	0,68	54,82	25,29	19,37	6,50	193,38	121,81	559,30	88,35	23,19	9,53	17,55	3,64	29217,50	3976,06
Sep. 2015 II	0,19	0,21	41,59	29,13	14,74	10,25	138,30	129,89	577,43	53,66	21,03	14,06	15,74	2,18	31433,33	3054,57
Oct. 2015	0,07	0,07	17,56	7,62	4,88	1,71	26,11	10,87	256,68	57,01	5,30	1,08	5,19	3,50	17428,75	1521,91
Dic. 2015	0,08	0,09	18,63	7,69	4,97	1,47	29,18	16,12	253,99	49,43	6,85	2,71	6,85	0,57	17191,25	1528,50

■ Periodo I ■ Periodo II ■ Periodo III

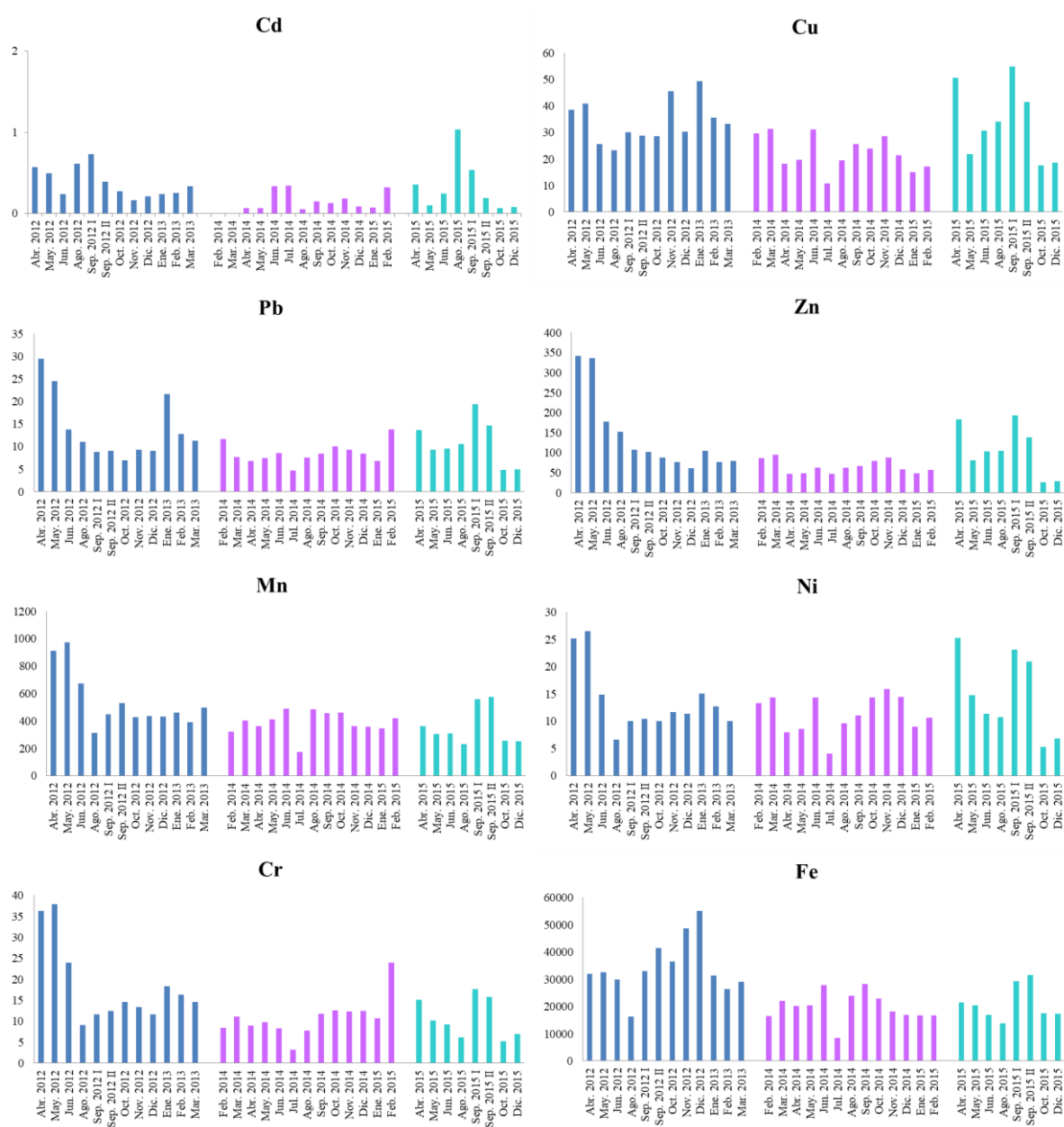


Figura 5.3 Concentraciones mensuales promedio de metales en el microplankton en los tres períodos estudiados ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco).

5.1.2. Análisis estadístico

Teniendo en cuenta las fechas que se describen en la **Tabla 5.3**, con el fin de que los datos estén más balanceados, se realizaron pruebas no paramétricas de Friedman. En el

caso del grupo A - incluye los sitios PC, M, G y CV muestreados durante el período I y III-, y para el grupo B - incluye los sitios PC, CV y B17 muestreados durante el período II. Cada grupo se analizó por separado con el fin de detectar si existían diferencias estadísticas significativas entre los sitios de muestreo y entre los meses de muestreos.

Tabla 5.3. Fechas de muestreo de los distintos sitios. Celdas coloreadas indican fechas muestreadas. PC: Cuatrerros (rojo), M: Maldonado (marrón), G: Galván (verde), CV: Canal Vieja (azul), B17: Boya 17 (violeta). El símbolo ✓ señala fechas de muestreo incluidas en los análisis comparativos entre sitios y entre meses.

Fecha \ Sitio:	PC	M	G	CV	B17		
Período I	Abr. 2012	✓	✓	✓	✓		
	May. 2012	✓	✓	✓	✓		
	Jun. 2012	✓	✓	✓	✓		
	Ago. 2012	✓	✓	✓	✓		
	Sep. 2012 I	✓	✓	✓	✓		
	Sep. 2012 II	✓	✓	✓	✓		
	Oct. 2012	✓	✓	✓	✓		
	Nov. 2012	✓	✓	✓	✓		
	Dic. 2012	✓	✓	✓	✓		
	Ene. 2013	✓	✓	✓	✓		
	Feb. 2013	✓	✓	✓	✓		
	Mar. 2013	✓	✓	✓	✓		
	Período II	Feb. 2014					
		Mar. 2014					
Abr. 2014							
May. 2014							
Jun. 2014							
Jul. 2014							
Ago. 2014							
Sep. 2014		✓			✓	✓	
Oct. 2014		✓			✓	✓	
Nov. 2014		✓			✓	✓	
Dic. 2014		✓			✓	✓	
Ene. 2015		✓			✓	✓	
Feb. 2015		✓			✓	✓	
Mar. 2015							
Período III	Abr. 2015	✓	✓	✓	✓		
	May. 2015	✓	✓	✓	✓		
	Jun. 2015	✓	✓	✓	✓		
	Ago. 2015	✓	✓	✓	✓		
	Sep. 2015 I	✓	✓	✓	✓		
	Sep 2015 II						
	Oct. 2015	✓	✓	✓	✓		
	Dic. 2015	✓	✓	✓	✓		

- **Grupo “A”:** se encontraron diferencias significativas en las concentraciones de todos los metales, menos Ni, entre los sitios muestreados (**Tabla 5.4**) y para todos los metales entre meses (**Tabla 5.5**).

Tabla 5.4: Prueba de Friedman de cada metal en cada sitio de muestreo del grupo A. F: estadístico; *: diferencia estadística significativa; ns: diferencia estadística no significativa.

	<i>F</i>	valor <i>p</i>
Cd	8,64 ***	< 0,001
Cu	16,16 ***	< 0,001
Zn	14,22 ***	< 0,001
Pb	8,30 ***	< 0,001
Ni	0,15 ns	0,93
Cr	4,12 *	0,010
Mn	7,15 ***	< 0,001
Fe	4,84 **	0,005

Tabla 5.5: Prueba de Friedman de cada metal en cada mes de muestreo del grupo A. F: estadístico; *: diferencia estadística significativa; ns: diferencia estadística no significativa.

	F	Valor p
Cd	3,43**	0,006
Cu	2,58**	0,0063
Pb	4,18***	<0,001
Zn	5,47***	<0,001
Mn	8,78***	<0,001
Ni	3,29**	0,009
Cr	9,69***	<0,001
Fe	6,35***	<0,001

- **Grupo “B”**: Se encontraron diferencias estadísticas significativas para el Cd, Cu, Zn, Pb, Ni y Cr entre sitios (**Tabla 5.6**), y solo para el Cu entre los meses (**Tabla 5.7**).

Tabla 5.6: Prueba de Friedman de cada metal en cada sitio para el grupo B. F: estadístico; *: diferencia estadística significativa; ns: diferencia estadística no significativa.

	<i>F</i>	valor <i>p</i>
Cd	17,5 ***	< 0,001
Cu	17,5 ***	< 0,001
Zn	17,5 ***	< 0,001
Pb	Inf. ***	< 0,001
Ni	5,59 *	0,023
Cr	3,1 *	0,01
Mn	0,63 ns	0,55
Fe	0,14 ns	0,87

Tabla 5.7: Prueba de Friedman de cada metal en cada mes para el grupo B. F: estadístico; *: diferencia estadística significativa; ns: diferencia estadística no significativa.

	F	Valor p
Cd	1,95 ns	0,22
Cu	8,33*	0,01
Pb	1,33 ns	0,37
Zn	2,29 ns	0,17
Mn	0,56 ns	0,75
Ni	2,29 ns	0,17
Cr	1,55 ns	0,3
Fe	2,50 ns	0,14

También se realizaron análisis de correlación de Spearman entre las variables ambientales y las concentraciones de metales en el microplancton, así como entre las concentraciones de metales en el microplancton entre sí. Teniendo en cuenta un $|r|$ crítico de 0,192, con una probabilidad de error del 5%, se encontraron correlaciones significativas entre: la temperatura y Cd; la salinidad y todos los metales menos con el Cd; la concentración de MPS y Cd, Cu, Pb y Zn; y el OD con Cd, Cu, Pb, y Cr (**Tabla 5.8**).

Tabla 5.8: matriz de correlación entre las variables fisicoquímicas y la concentración de metales en el MPS. Valores subrayados: correlaciones significativas.

	T°	Sal	Conc. MPS	pH	OD
Cd	<u>-0,21</u>	0,16	<u>-0,44</u>	0,06	-0,18
Cu	0,1	<u>0,21</u>	<u>-0,3</u>	0,02	<u>-0,24</u>
Pb	-0,01	<u>0,3</u>	<u>-0,29</u>	0,15	<u>-0,21</u>
Zn	-0,13	<u>0,35</u>	<u>-0,45</u>	0,09	-0,11
Mn	-0,07	<u>0,36</u>	0,02	0,13	0,05
Ni	0,14	0,16	-0,11	0,13	-0,19
Cr	0,07	<u>0,29</u>	-0,01	0,13	<u>-0,21</u>
Fe	0,14	<u>0,38</u>	0,02	-0,01	0,03

Por otro lado, con un $|r|$ crítico de 0,192 y con una probabilidad de error del 5%, se encontraron correlaciones significativas entre todos los metales entre sí, excepto para el Cd, que sólo se correlacionó significativamente con Cu, Zn y Pb (**Figura 5.4**).

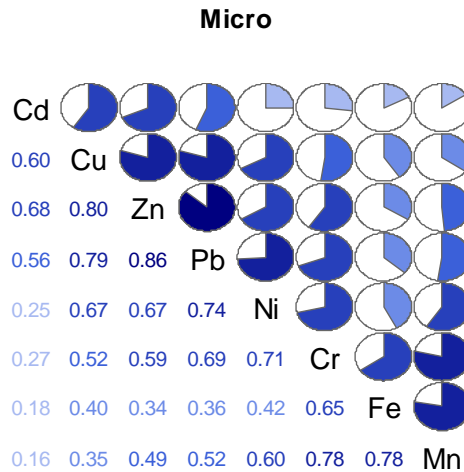


Figura 5.4: Correlaciones entre metales en el Microplancton, combinando los datos de todos los sitios. Correlaciones más fuertes en azul oscuro, en celeste correlaciones más débiles.

5.2. Discusión

Según la clasificación del plancton establecida por Sieburth *et al.* (1978) la fracción microplantónica se define por el rango de tamaño comprendido entre 20 y 200 μm . Esta fracción comprende principalmente diatomeas (90%) como parte del fitoplancton y tintinidos, ciliados aloricados, rotíferos y dinoflagelados en un porcentaje menor como parte del microzooplancton (Fernández Severini *et al.*, 2017). En este sentido, es importante aclarar que en esta tesis se utiliza el término microplancton porque la red utilizada para colectar las muestras es de 20 μm de poro de malla, pero se asume que la mayor parte de esta fracción está compuesta por fitoplancton.

En el EBB el género *Thalassiosira* es el componente más conspicuo del fitoplancton. En los últimos años se han observado cambios a nivel estructural y taxonómico en la comunidad fitoplanctónica (Guinder *et al.* 2010, 2013; López Abbate *et al.* 2015, 2016; Spetter *et al.* 2015). La magnitud de la floración de invierno ha disminuido y exhibido notablemente co-ocurrencia de diatomeas como *T. pacifica*, *T. eccentrica*, *T. rotula*, *T. anguste-lineata* y *Chaetoceros* spp., sin dominio notable de *T. curviseriata* como en décadas anteriores (Gayoso 1989, 1998, 1999; Popovich &

Gayoso 1999; Popovich *et al.* 2008). De hecho, la estructura de tallas y fenología de la comunidad de fitoplancton en el estuario ha cambiado en los últimos años, con la floración de invierno mostrando una temprana ocurrencia y mayor abundancia de fitoflagelados (Guinder *et al.*, 2010, 2013; Spetter *et al.*, 2015; López Abbate *et al.* 2016), mientras que la floración de verano muestra un aumento en la abundancia de la diatomea *T. minima* (Guinder *et al.*, 2013). Estos cambios están relacionados a los efectos de las modificaciones hidroclimáticas (condiciones más cálidas y de sequía), cambios en las proporciones de nutrientes (López Abbate *et al.* 2015, 2016; Spetter *et al.* 2015) y un control ejercido de arriba hacia abajo por el copépodo invasor *E. americana* (Hoffmeyer 2004; Berasategui *et al.*, 2009; Berasategui *et al.* 2013). Por otra parte, la introducción de esta especie competitiva en el estuario se asocia con una reestructuración gradual de la comunidad de plancton, ya que muestra una alimentación selectiva en diatomeas presentes en los florecimientos, en particular en *T. curviseriata*.

Algunos metales traza son requeridos como micronutrientes por el fitoplancton (Cu, Fe, Mn, Zn, Ni), y tienen una influencia significativa en su crecimiento, en su distribución espacial y en su variación taxonómica (Das *et al.* 2017). De esta manera, la disponibilidad de metales puede subsecuentemente afectar los ciclos biogeoquímicos de otros elementos como el C, N, P, S y Si (Morel & Price, 2003; Twining *et al.* 2015). Además, este grupo de organismos muestra una alta bioconcentración de metales (Phillips & Rainbow, 1988), tomándolos principalmente de la fase disuelta. En tal sentido, el fitoplancton cumple un papel muy importante en la transferencia de metales desde la fase disuelta a la fracción particulada, disminuyendo las concentraciones disueltas, aunque no disminuye necesariamente la biodisponibilidad. De hecho, esto implica un posible incremento en la transferencia de metales a niveles tróficos más altos. En consecuencia, el fitoplancton altera la química del metal y las rutas de exposición a otros organismos simultáneamente (Souza Machado *et al.*, 2016). Por este motivo, estudiar la dinámica de los metales en esta fracción en ambientes tan productivos como este estuario es fundamental.

En este trabajo, las concentraciones de los metales analizados en la fracción microplanctónica variaron a lo largo del tiempo, aunque a diferencia de las concentraciones de metales particulados, no se encontraron grandes diferencias entre los tres períodos. Esta variación temporal es lo que se esperaba, ya que la composición

de la comunidad fitoplanctónica y especialmente la abundancia cambian a lo largo de las estaciones del año, y el EBB se caracteriza por presentar un florecimiento a finales del invierno (Popovich *et al.*, 2008).

La variación espacial tampoco fue tan marcada, aunque sí se pudo detectar una tendencia que indica que en el sitio próximo a la descarga cloacal principal de la ciudad de Bahía Blanca y en los sitios próximos a la zona industrial se registraron valores relativamente altos, mientras que en el sitio más externo se registraron concentraciones de metales relativamente más bajas que en el resto de los sitios. Esto indica, que la comunidad fitoplanctónica se vería afectada tanto por los desechos cloacales como por los industriales, es decir, estas descargas aportarían una gran concentración de metales disueltos que son incorporados por adsorción celular o por asimilación pasiva o activa a la fracción fitoplanctónica. Como se mencionó anteriormente, el fitoplacton del EBB está compuesto principalmente de diatomeas (particularmente del género *Thalassiosira*) que se caracterizan por presentar ornamentaciones en sus frústulas que aumentan la superficie celular de contacto y favorece la adsorción de metales.

Adicionalmente, Twining & Baines (2013) describieron un ranking general de abundancia de $Fe \approx Zn > Mn \approx Ni \approx Cu \gg Co \approx Cd$. Este ranking no coincide del todo con el registrado en este estudio, que fue: $Fe \gg Mn > Zn \gg Cu > Ni \approx Pb \approx Cr > Cd$. Sin embargo, existen notables diferencias entre taxa y entre regiones que podrían explicar esta diferencia.

Por otra parte, es bien sabido que los parámetros ambientales afectan tanto la composición de la comunidad fitoplanctónica como la disponibilidad y la toxicidad de los metales pesados. En relación a esto, se encontraron correlaciones positivas entre la salinidad y la concentración de todos los metales, excepto el Cd. Esto sugiere que el aumento de la salinidad favorece la adsorción de metales a las células del fitoplancton. También se encontraron correlaciones significativas y negativas entre el oxígeno disuelto y Cd, Cu, Pb y Cr. Esto puede deberse a que al aumentar el oxígeno disuelto aumenta el potencial redox y disminuye el pH, favoreciendo la liberación de los metales (Khalid *et al.*, 1978; Kelderman & Osman, 2007) que puedan estar adsorbidas en las paredes del fitoplancton.

En el siguiente apartado, se discuten los resultados obtenidos para cada metal en particular:

Para el **CADMIO** se detectó un patrón estacional que muestra las mayores concentraciones promedio en invierno (agosto y septiembre I 2012, julio 2014 y agosto 2015), y los menores niveles promedio en otoño y primavera. Estadísticamente, se encontraron diferencias significativas entre los meses del grupo A (período I y III) pero no se encontraron diferencias significativas entre meses para el grupo B (período II). Por otro lado, se encontró una correlación significativa y negativa entre las concentraciones de Cd en el microplancton y la temperatura que podría explicar en parte la variación temporal.

En cuanto a la distribución espacial, la diferencia entre sitios fue bastante notoria, encontrándose los mayores niveles promedio en el sitio próximo a la principal descarga cloacal de la ciudad de Bahía Blanca, y los menores niveles promedio en la estación más externa. Esto indicaría, que los desechos cloacales aportan una gran cantidad de Cd disuelto que es incorporado por el fitoplancton. Además, se encontraron diferencias estadísticas significativas entre los sitios del grupo A y B.

En general, los valores de cadmio en la fracción microplanctónica registrados en este estudio, son menores a los registrados por Andrade (2001), de lo que se puede deducir que hubo una disminución a lo largo del tiempo de los aportes de este metal al EBB.

Por otro lado, comparando con otras regiones del mundo, se registraron valores mayores en la costa de Portugal, en el Mar Blanco (Rusia) y en la Bahía de Toulon (Francia), y valores menores en la Bahía de Guanabara (Brasil), en los Esteros de Uría (México), en el Mar Báltico, y en la Bahía de Daya (China) (**Tabla 5.9**).

Es importante destacar que el cadmio es un metal tóxico y hasta la fecha, el único rol confirmado del Cd en el metabolismo de las células fitoplanctónicas es la sustitución del Zn en la anhidrasa carbónica en diatomeas (Lane *et al.* 2009), por lo que es inminente monitorear periódicamente los niveles de este metal en la comunidad fitoplanctónica del EBB.

El **COBRE** no presentó un patrón estacional aunque si se encontraron diferencias estadísticas significativas entre los meses para los grupos A y B, registrándose concentraciones relativamente altas en los meses de noviembre 2012, enero 2013, marzo y junio de 2014, y abril y septiembre I de 2015, y concentraciones relativamente bajas en junio y agosto 2012, en julio 2014 y en octubre 2015.

Respecto a la distribución espacial, la diferencia es bastante notoria, sobre todo en el sitio próximo a la descarga cloacal que presentó concentraciones promedios relativamente superiores a las de los demás sitios, lo que sugiere que los desechos cloacales aportan altos niveles de cobre a la fase disuelta los cuales serían incorporadas por el fitoplancton. Por el contrario, el sitio más interno y el sitio más externo presentaron los niveles promedio más bajos. Más aún, se hallaron diferencias estadísticas significativas entre los sitios de muestreo de los grupos A y B.

Las concentraciones determinadas en este trabajo son relativamente superiores a las determinadas por Andrade (2001) para el fitoplancton, lo que indica que los niveles de cobre disponible para los organismos vivos han aumentado a lo largo del tiempo. Por otro lado, comparando con otras regiones del mundo en la Costa de Portugal, en el Lago Taihu (China) y en la Bahía de Toulon (Francia) se registraron valores más altos, mientras que en el Mar Blanco (Rusia), en la Bahía de Guanabara (Brasil), en los Esteros de Uríos (Mexico), en el Mar Baltico y en la Bahía de Daya (China), los valores registrados fueron menores a los de este estudio (**Tabla 5.9**).

Cabe agregar que el cobre es un metal esencial para los organismos vivos y en el fitoplancton está involucrado tanto en la cadena de transporte de electrones fotosintéticas y respiratorias, como en la forma Cu-Zn- superóxidodismutasa, y se cree que cumple algún rol en el transporte transmembrana del Fe (La Fontaine *et al.*, 2002; Maldonado *et al.*, 2006; Twining & Baines, 2013).

Para el **PLOMO** no fue posible establecer un patrón estacional y solo se encontraron diferencias estadísticas significativas entre meses para el grupo A. Además, conforme a esto, las concentraciones de Pb no se correlacionaron con la temperatura. Sin embargo, se puede notar ciertos picos de concentraciones promedio relativamente altos en los meses de abril y mayo de 2012, y en febrero, abril y

septiembre de 2015. En contraste, las menores concentraciones promedio se encontraron en octubre 2012, julio 2014 y octubre y diciembre de 2015.

Contrario a lo que sucede con la distribución temporal, se hallaron diferencias significativas entre los sitios de muestreo tanto para el grupo A como el grupo B. En este sentido, el mayor nivel promedio se detectó en el sitio próximo a la descarga cloacal, mientras que los menores valores promedio se encontraron en el sitio más externo y en el sitio más interno. Esto podría significar que los desechos cloacales aportan una cantidad considerable de este metal que está disponible para ser incorporada por el fitoplancton.

Las concentraciones de plomo registradas en este estudio son similares a las registradas por Andrade (2001), lo que indicaría que los niveles de este metal disponibles para el fitoplancton se han mantenido a lo largo del tiempo. Sin embargo, en otros lugares del mundo como la Ría de Aveira (Brasil), la Bahía de Guanabara (Brasil), los Esteros de Uría (Mexico), el Mar Báltico y la Bahía de Daya (China) los valores registrados fueron significativamente inferiores (**Tabla 5.9**).

Al igual que el cadmio, el plomo no es un metal esencial para los organismos fotosintéticos, y las cantidades excesivas causan inhibición del crecimiento y reducción en la mitosis, en la fotosíntesis y en la absorción de agua (Eisler, 2010).

Para el **ZINC** no fue posible establecer un patrón estacional y sólo se encontraron diferencias estadísticas significativas para el grupo A. No obstante, en otoño se registraron concentraciones relativamente altas (abril y mayo de 2012, marzo de 2014 y abril 2015) y en los meses de diciembre 2012, julio 2014 y octubre y diciembre 2015 se registraron concentraciones relativamente bajas. En este sentido, el Zn se correlacionó negativamente con la temperatura, lo que podría explicar las bajas concentraciones de este metal en los meses de diciembre y octubre.

Espacialmente, se encontraron diferencias estadísticas significativas para ambos grupos, y el sitio próximo a la descarga cloacal presentó los mayores valores promedio, mientras que el sitio más externo presentó el menor valor promedio. Es decir, que los residuos cloacales podrían ser una fuente de zinc que queda disponible para ser incorporado por el fitoplancton.

Andrade (2001) previamente registró un rango menor de este metal en este ambiente, lo que puede significar que la variación temporal se ha incrementado a lo largo del tiempo. Comparando con otras regiones del mundo, tanto en la Costa de Portugal como en el Lago Taihu (China) se registraron valores superiores a los de este estudio, mientras que en el Mar Blanco (Rusia), los Esteros de Urías (Mexico), el Mar Báltico y la Bahía de Daya (China) se registraron valores significativamente inferiores (**Tabla 5.9**).

Después de las consideraciones anteriores es importante mencionar que el zinc es un elemento esencial que está involucrado en una gran cantidad de funciones celulares, debido en parte a su gran capacidad de actuar como ácido de Lewis (Frausto da Silva & Williams, 2001; Twininig & Baines, 2013). El zinc tiene un papel particularmente importante en la anhidrasa carbónica. Esta es una de las enzimas conocidas más activas y cataliza el intercambio entre CO₂ gaseoso y anhídrido carbónico, que es el paso límite de velocidad en el transporte de CO₂ molecular a RubisCo (Whitfield, 2001).

Para el **MANGANESO** tampoco fue posible establecer un patrón estacional, sin embargo, se puede notar que las mayores concentraciones promedio se hallaron en otoño y primavera (abril y mayo de 2012, mayo de 2014 y septiembre 2015) y las menores concentraciones promedios en el invierno de los tres períodos (agosto 2012, julio 2014 y agosto 2015). Respecto a esto, se encontraron diferencias estadísticas significativas entre los meses del grupo A, pero no significativas entre los meses del grupo B. Tampoco se encontró una correlación con la temperatura.

En el sentido espacial, aunque se encontraron diferencias estadísticas significativas entre los sitios del grupo A, en general, las diferencias entre los sitios no fueron tan evidente a simple vista, lo que sugiere que el manganeso está disponible para el fitoplancton a lo largo de todo el canal principal del EBB.

No existen registros previos del contenido de manganeso en el fitoplancton en este ambiente. En cambio, en el Mar Blanco (Rusia) y en el Mar Báltico se registraron valores de este metal muy inferiores a los registrados en este estudio (**Tabla 5.9**). Esto indica que en el EBB el manganeso no es un metal limitante para el fitoplancton ya que recibe aportes continuos de este metal, ya sean de origen litogénico o

antropogénico. En este aspecto, el fitoplancton es muy eficiente en tomar y acumular Mn (II), que es requerido como cofactor de las enzimas del fotosistema II para tomar O₂ desde el agua (Richardson *et al.*, 1988). Además en diatomeas es muy común la forma enzimática Mn-superóxido dismutasa (Wolfe *et al.*, 2005). Por otro lado, se ha demostrado que las algas acumulan y transportan Mn (II) para concentrarlo intracelularmente en un orden de magnitud tres o cuatro veces mayor al encontrado en el ambiente, eliminando directamente de la solución el Mn (V) que está biodisponible (Richardson *et al.*, 1988).

El NIQUEL presentó diferencias significativas entre los meses del grupo A pero no entre los meses del grupo B. A pesar de esto, se puede notar que en otoño y primavera se encontraron concentraciones relativamente altas (abril y mayo 2012, abril 2015, noviembre 2014 y septiembre 2015) y en el invierno del período I y del período II se registraron concentraciones relativamente bajas.

Espacialmente, no se encontraron diferencias estadísticas significativas entre los sitios de muestreo en ninguno de los grupos, aunque el sitio próximo a la descarga cloacal presentó un valor promedio levemente superior y el sitio más interno un valor levemente inferior. Previamente en este estuario, Andrade (2001) registró un rango de valores considerablemente inferior, lo que demuestra que los aportes de Ni biológicamente disponible al EBB han aumentado con el correr de los años.

En otros ambientes, mientras que Demina & Nemirovskaya (2007) y Nfon *et al.* (2009) registraron valores muy inferiores en el Mar blanco (Rusia) y en el Mar Báltico respectivamente, Tao *et al.* (2012) registraron valores similares en el Lago Taihu (China) (**Tabla 5.9**).

Por lo antes expuesto, queda en evidencia que el níquel estuvo disponible durante todo el período de muestreo y a lo largo del Canal Principal del EBB, y si bien es sabido que es un metal esencial que se asocia principalmente con la ureasa -enzima que cataliza la hidrólisis de urea a dióxido de carbono y amoníaco- y la forma Ni-superóxido-dismutasa, a elevadas concentraciones es tóxico (Twining & Baines, 2013). En consecuencia, es necesario monitorear el contenido de este metal en el fitoplancton, ya que en determinadas situaciones presentó valores muy elevados.

El **CROMO** no presentó un patrón estacional y en este sentido, solo se encontraron diferencias estadísticas significativas entre los meses del grupo A, pero no para el grupo B. Sin embargo, en general los menores valores promedio se encontraron en invierno (agosto 2012, julio 2014 y agosto 2015). Por su parte, las mayores concentraciones promedio del período I se encontraron en otoño (abril y mayo de 2012), los del período II en verano (febrero 2015) y los del período III a fines de invierno/principios de primavera (septiembre 2015).

En cuanto a la distribución espacial, se registraron diferencias significativas entre los sitios del grupo A y el grupo B, encontrándose los niveles promedios más elevados en los sitios próximos a las descargas cloacal e industriales y los valores promedios más bajos en los sitios más interno y más externo. Es decir, tanto las descargas cloacales como industriales aportarían cantidades de cromo biológicamente disponibles

Para este ambiente los datos reportados por Andrade (2001) previamente están por debajo de los determinados en este trabajo. Además en el Mar Blanco (Rusia) y en el Mar Báltico también se reportaron datos inferiores. Por otro lado, en el Lago Taihu (China) se encontraron valores levemente superiores (**Tabla 5.9**).

El cromo existe en varios estados de oxidación, sin embargo, como se mencionó anteriormente, las formas más estables y comunes son el Cr (III) y el Cr (VI). La forma hexavalente parece ser la más tóxica y esto se debe a que atraviesa fácilmente las membranas celulares a través de los canales de sulfuro y luego experimenta reacciones de reducción inmediata que producen compuestos intermedios reactivos que son dañinos para las organelas celulares, las proteínas y los ácidos nucleicos (Dwivedi *et al.*, 2010). De esta manera, el cromo puede afectar el crecimiento y la morfología celular e inhibir la fotosíntesis.

En lo que respecta a la distribución temporal del **HIERRO**, se pudo detectar cierto patrón estacional encontrándose los mayores valores promedio en los meses de primavera (noviembre y diciembre de 2012 y septiembre de 2014 y de 2015) y los menores valores promedio en meses de invierno (julio de 2014 y agosto de 2012 y de 2015). En este aspecto, se encontró una correlación positiva entre el contenido de Fe en

el fitoplancton y la temperatura. Sin embargo, solo se encontraron diferencias estadísticas significativas entre los meses del grupo A.

Las diferencias entre los sitios de muestreo no son tan evidentes, aunque los sitios próximos a las descargas industriales mostraron los valores promedios relativamente más elevados, y el sitio más externo mostró valores relativamente más bajos. En este sentido, solo se hallaron diferencias estadísticas significativas entre los sitios del grupo A.

Andrade (2001) reportó previamente en este ambiente valores similares a los reportados en este estudio, lo que indica que en el EBB el Fe disponible para el fitoplancton se ha mantenido a lo largo del tiempo. Sin embargo, en otras regiones del mundo, Caetano & Vale (2003), Demina & Nemirovskaya (2007) y Nfon *et al.* (2009) reportaron valores considerablemente inferiores a los registrados en este estuario (**Tabla 5.9**).

En este contexto, el Fe es un metal esencial para el fitoplancton ya que se requiere en muchos procesos, incluida la fijación de C y N, la reducción de nitratos y nitritos, la síntesis de clorofila y las cadenas de transporte de electrones de los procesos de respiración y fotosíntesis, y también como cofactor varias enzimas (Twining & Baines, 2013). En los océanos suele ser un micronutriente limitante ya que, aunque las rocas y la tierra están enriquecidas con este metal, posee una baja solubilidad y es efectivamente eliminado de la columna de agua, particularmente por los estuarios (Morel & Price, 2003). Esto queda en evidencia en esta tesis ya que estuvo presente en gran cantidad durante todo el período muestreado tanto en la fracción particulada como en la fracción microplanctónica, aunque en ambas fracciones los niveles fueron decreciendo hacia el sitio más externo.

Finalmente, a excepción del Cd, que solo se correlacionó con Cu, Pb y Zn, el resto de los metales se correlacionaron positivamente todos entre sí. Esto sugiere que existe una proporción constante en la disponibilidad de los metales analizados para el fitoplancton y que los mecanismos de asimilación de cada metal en particular están relacionados entre sí. La **Figura 5.4** muestra qué metales tienen comportamientos similares.

Tabla 5.9: Concentración de metales pesados en el microplancton del Estuario de Bahía Blanca y en otras regiones del mundo ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco).

Area de Estudio	Cd	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Cr	Fe	Referencia
Estuario de Bahía Blanca	<0,0034.-1,64	8,43-141,55	3,85-50,42	17,63-612,35	92,71-1146	3,76-70,29	3,12-50,24	6736,5-60725	Presente estudio
Estuario de Bahía Blanca	<0,2-3,7	8-55	0,5-50	50-350		6-22	3-16	3000-5000	Andrade, 2001
Ria de Aveiro (Portugal)			3-22						Monterroso <i>et al.</i> , 2003
Costa de Portugal	0,22-8,43	31,77-508,37		130,76-1438,36				19546-36300	Caetano & Vale, 2003
Mar Blanco (Rusia)	2,76	12,3	36,05	186	21,24	6,67	1,38	353,6	Demina & Nemirovskaya, 2007
Bahía Toulon (Francia)	n.d.-6,13	211-39200							Rossi & Jamet, 2008
Bahía Guanabara (Brasil)	0,0028-0,01	0,38-5,25	1,75-3,8						Kehrig <i>et al.</i> , 2009
Estero de Urías (Mexico)	0,25	2,12	1,65	3,75					Jara-Marini <i>et al.</i> , 2009
Mar Baltico	0,02	0,58	0,09	11,49	12,07	0,15	0,2	29,88	Nfon <i>et al.</i> , 2009
Lago Taihu (China)	1,34	151,45	56,67	727,66		72,6	57,33		Tao <i>et al.</i> , 2012
Bahía Daya (China)	0,52	8,9	1,6	77,6					Qiu, 2015

Capítulo 6: metales en el mesozooplancton

6.1. Resultados

6.1.1. Distribución de metales pesados en el mesozooplancton

En la **Figura 6.1**, que describe la distribución espacial y temporal de las concentraciones totales de Cd, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni, Cr y Fe obtenidas para la fracción del mesozooplancton, se puede notar que hay variaciones bastante marcadas entre los meses para todos los metales, y que en general, aunque las diferencias entre los tres períodos muestreados no es tan evidente, los mayores valores se registraron en el período I. La variación entre los sitios de muestreos tampoco es tan notoria, aunque en general, los valores más elevados se encontraron en los sitios más externos (B17 y CV) y los más bajos en los sitios más internos (PC, M y G). Examinando detalladamente el gráfico, se distinguen los siguientes picos de concentraciones máximas: para el **Cadmio**, en noviembre 2014 en B17 ($9,05 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.); para el **Cobre**, en septiembre 2014 en B17 ($259 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.), en septiembre II 2012 en CV ($226,60 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) y en noviembre 2012 en M ($215,30 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.); para el **Plomo**, en septiembre I 2015 en M ($175 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) y en abril 2015 en CV ($113,40 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.); para el **Zinc**, en enero 2013 en G ($1872 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) y en septiembre II 2012 en CV ($1269 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.); para el **Manganeso**, en mayo 2012 en M ($1102 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.), en G ($962,95 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) y en PC ($757,10 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.); para el **Níquel**, en septiembre 2014 en B17 ($69,73 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.), en mayo 2012 en PC ($57,31 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) y en abril 2012 en CV ($51,97 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.); para el **Cromo**, en abril 2012 en CV ($57,90 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.), en mayo 2012 en G ($51,86 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) y en septiembre I 2015 en M ($51,07 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.); y para el **Hierro**, en PC ($57370 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.) y en M ($51165 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s.), ambos en diciembre 2015.

— PC — M — G — CV — B17

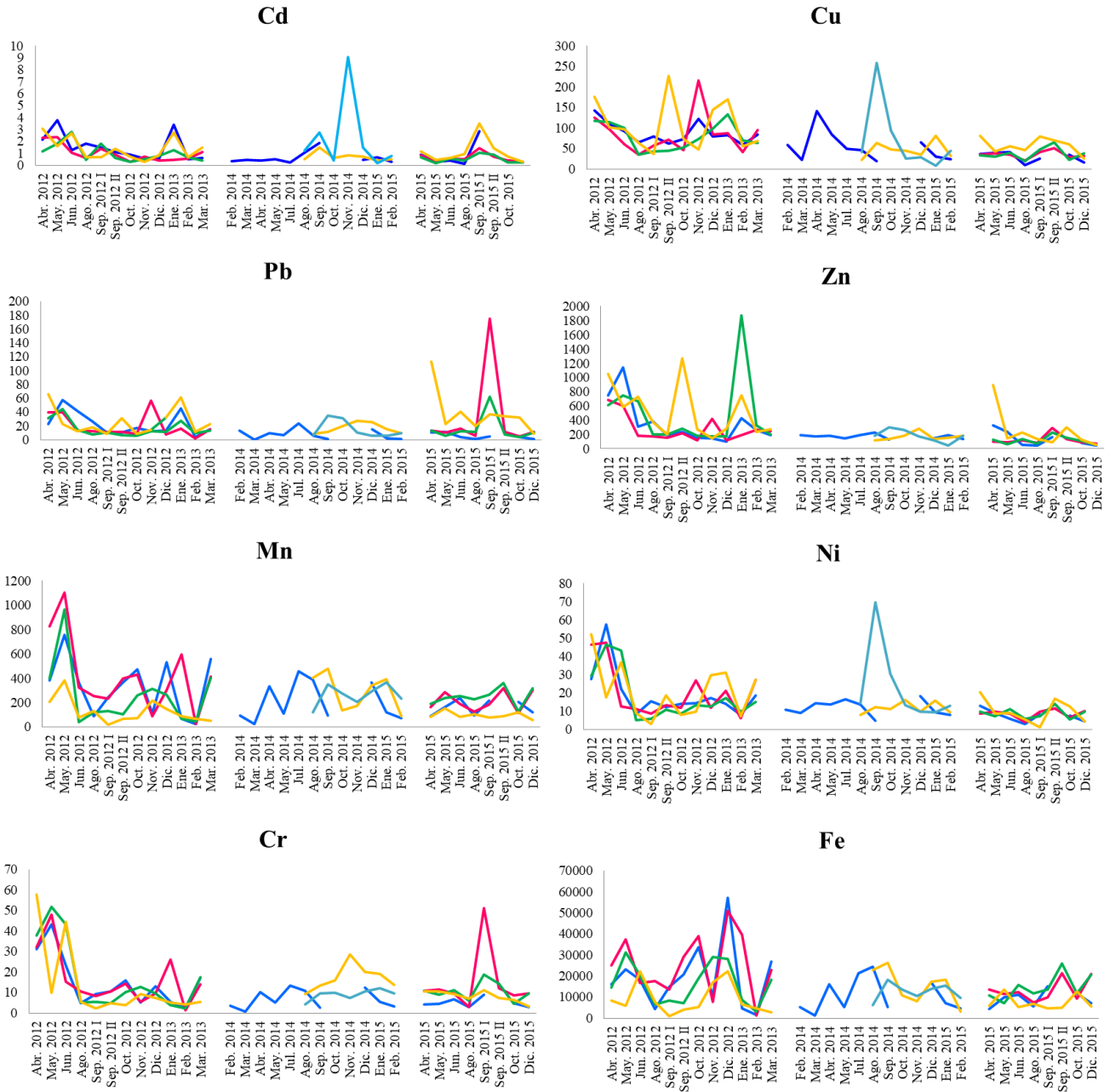


Figura 6.1: Distribución espacial y temporal de la concentración de metales en el Mesozooplancton ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco). PC: Puerto Cuatrerros; M: Maldonado; G: Galván; CV: Canal Vieja; B17: Boya 17.

En la **Tabla 6.1** y en la **Figura 6.2** se describe la dinámica espacial del contenido de metales en el mesozooplancton. En éstas, se puede observar que en el sitio B17 se registraron

los mayores valores promedio de Cd y Ni, en CV los de Pb, Zn y Cu, y en M los de Mn, Cr y Fe. Por el contrario, en PC se registraron los menores niveles promedio de Cu, Pb y Ni, en CV los de Mn y Fe, en B17 los de Zn y Cr, y en G los de Cd.

Tabla 6.1: Medias estadísticas y desvíos estándar (D.E.) de la concentración de metales en el Mesozooplankton ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) según los sitios de muestreo. PC: Puerto Cuatrerros. M: Maldonado. G: Galván. CV: Canal Vieja. B17: Boya 17.

		PC	M	G	CV	B17
Cd	Media	1,02	0,85	0,84	1,14	2,26
	D.E.	0,97	0,61	0,67	0,88	3,11
Cu	Media	61,74	64,78	61,87	75,59	71,57
	D.E.	36,11	45,05	34,01	49,73	86,79
Pb	Media	14,30	24,42	16,30	27,48	15,08
	D.E.	13,83	36,97	14,19	22,35	11,65
Zn	Media	234,21	212,49	324,72	340,88	173,51
	D.E.	222,06	170,16	414,99	319,54	85,84
Mn	Media	245,38	324,72	252,23	157,34	261,36
	D.E.	188,30	236,59	201,65	126,83	86,06
Ni	Media	13,70	15,66	14,34	15,15	22,84
	D.E.	10,03	12,32	11,81	11,55	21,85
Cr	Media	9,84	15,63	14,45	12,83	9,07
	D.E.	9,37	13,53	13,78	12,68	2,55
Fe	Media	13949,01	20408,63	15620,85	10195,68	12552,43
	D.E.	11774,54	13080,36	8283,71	7214,30	4053,74

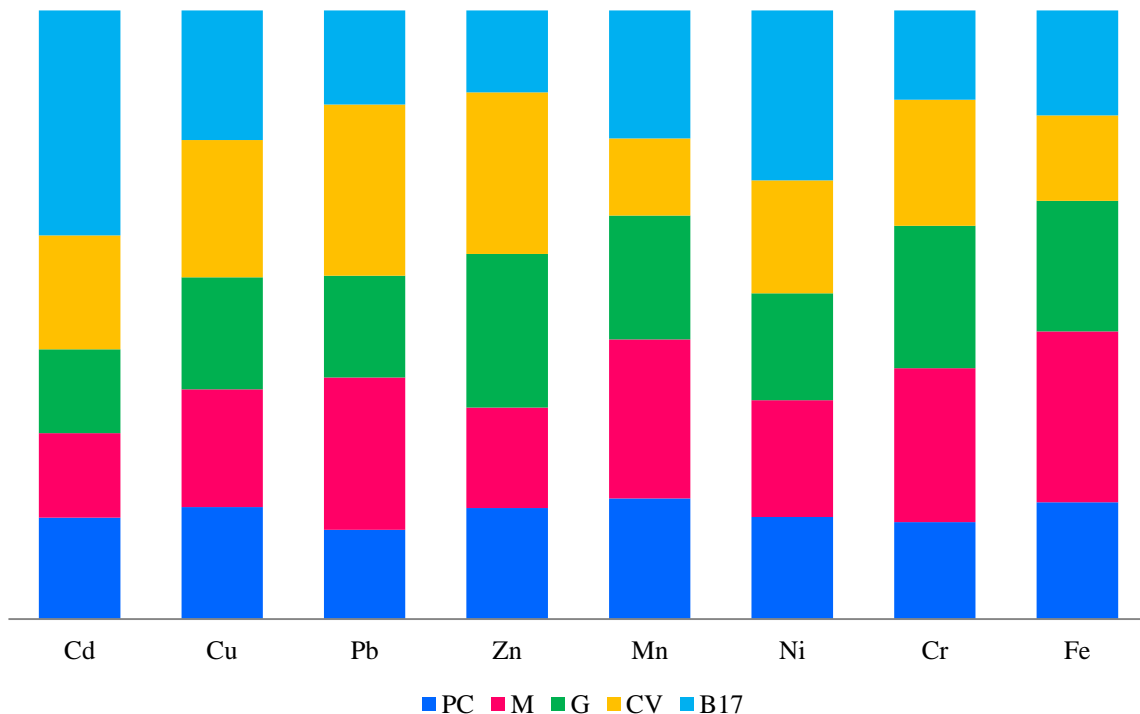


Figura 6.2: Concentración promedio de los metales en el mesozooplancton en los distintos sitios de muestreo.

La **Tabla 6.2** y la **Figura 6.3** muestran la dinámica temporal de todos los metales analizados en el mesozooplancton. En este sentido, en el período I se hallaron los mayores valores promedio de Cr, Cu (en abril de 2012), Ni, Mn (en mayo 2012), Fe (en diciembre 2012) y Zn (en enero 2013); en el período II, específicamente en noviembre 2014, los de Cd; y en el período III, en septiembre 2015, las de Pb. Por otro lado, en marzo 2014 se hallaron los menores valores promedio de Cu, Pb, Mn, Cr y Fe, en julio 2014 de Cd, en agosto de 2015 los de Ni y en diciembre 2015 los de Zn.

Tabla 6.2: Medias estadísticas y desvíos estándar (D.E.) de las concentraciones de metales en el mesozooplancton ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) de los meses muestreados.

	Cd		Cu		Pb		Zn		Mn		Ni		Cr		Fe	
	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.	Media	D.E.
Abr. 2012	2,18	0,79	140,41	26,35	40,41	16,32	771,76	192,79	452,28	261,43	38,76	12,25	39,76	12,43	16000	6879
May. 2012	2,38	0,98	105,63	8,07	41,34	12,33	765,21	256,77	800,04	275,75	42,23	17,08	38,30	19,30	24507	13721
Jun. 2012	1,95	0,92	86,99	18,52	20,66	12,43	466,35	266,63	200,56	168,47	28,68	13,97	31,63	14,65	19415	2402
Ago. 2012	0,89	0,62	49,93	16,70	16,45	6,94	278,44	109,91	145,37	72,27	8,38	2,48	6,56	2,61	9073	5818
Sep. 2012 I	1,35	0,48	53,79	18,86	10,68	1,04	179,79	20,90	154,30	104,21	8,10	5,30	6,38	3,26	9507	6279
Sep. 2012 II	1,00	0,31	100,58	84,75	15,11	9,71	497,73	515,02	231,22	172,75	13,71	3,44	7,69	3,26	15242	11794
Oct. 2012	0,54	0,31	61,09	13,55	10,25	4,38	177,14	65,09	307,11	182,90	10,52	2,80	11,08	5,42	24303	15246
Nov. 2012	0,50	0,18	114,36	73,92	24,35	18,82	213,86	132,51	180,64	101,54	15,94	7,41	8,24	3,53	16023	9611
Dic. 2012	0,63	0,22	101,28	29,28	16,33	9,35	163,98	81,45	310,10	162,57	17,88	8,25	9,94	2,41	39766	17090
Ene. 2013	1,96	1,34	118,23	41,61	37,77	17,28	807,09	746,48	201,96	261,02	20,98	7,44	10,17	10,65	14921	16593
Feb. 2013	0,59	0,09	56,08	11,95	6,98	3,67	268,10	41,55	37,94	19,25	7,76	1,61	2,60	1,13	2687	1600
Mar. 2013	0,92	0,49	77,83	14,76	16,73	3,61	221,38	39,46	354,15	216,87	21,93	6,20	13,55	5,63	17742	10550
Feb. 2014	0,32		57,90		14,04		181,80		91,54		10,76		3,43		5172	
Mar. 2014	0,47		22,75		n.d.		169,40		20,42		9,03		0,61		1285	
Abr. 2014	0,41		141,15		9,97	0,00	176,35		331,90		14,17		10,14		16020	
May. 2014	0,50		84,50		6,59	0,00	144,57		105,87		13,60		5,03		5193	
Jul. 2014	0,24		48,55		23,86	0,00	182,30		457,25		16,53		13,40		21385	
Ago. 2014	0,92	0,37	36,75	12,40	7,33	0,94	172,00	55,62	302,16	161,03	12,02	3,49	8,18	3,48	17818	10115
Sep. 2014	2,02	0,64	113,69	127,71	15,92	13,88	179,90	99,43	306,35	196,78	28,84	35,62	8,53	5,48	16622	10615
Oct. 2014	0,49	0,14	70,17	32,59	25,99	5,84	219,20	54,59	203,40	95,60	20,67	13,64	12,85	4,22	12235	2029
Nov. 2014	4,95	5,80	34,59	13,55	19,13	8,56	220,85	79,84	187,84	24,84	14,70	1,96	18,05	15,05	9296	1590
Dic. 2014	0,87	0,55	42,64	19,80	15,78	8,11	128,15	14,94	330,04	39,01	12,61	4,96	14,44	5,01	16092	1813
Ene. 2015	0,42	0,26	40,14	37,21	8,11	5,66	125,27	78,72	291,88	151,33	11,47	3,56	12,27	6,88	13636	5778
Feb. 2015	0,51	0,25	33,86	10,63	6,97	3,83	158,92	27,82			10,04	2,49	8,87	5,31	5848	3460
									130,65	89,00						

Abr. 2015	0,88	0,21	46,61	22,78	37,92	43,59	357,75	368,49	129,28	52,81	12,92	5,23	9,16	3,29	8747	4293
May. 2015	0,28	0,12	37,60	5,63	12,80	6,41	128,12	76,09	208,20	62,80	8,57	1,13	8,88	3,15	10540	2798
Jun. 2015	0,51	0,10	42,87	8,63	18,62	13,70	129,26	72,19	189,23	77,21	8,55	2,18	9,24	1,80	11148	4377
Ago. 2015	0,48	0,34	23,61	15,65	9,54	6,91	79,60	36,89	136,49	60,85	4,49	1,29	4,84	2,12	7919	2722
Sep. 2015 I	2,21	1,16	48,09	23,04	69,82	64,02	187,81	87,93	184,01	80,05	6,54	3,86	22,45	19,53	10861	4621
Sep. 2015 II	1,00	0,37	61,66	9,94	17,79	11,70	189,73	90,96	253,06	147,42	14,07	2,72	11,35	3,53	17490	10980
Oct. 2015	0,44	0,20	36,12	16,82	11,60	12,03	96,42	20,60	139,58	44,69	7,99	3,18	6,11	1,77	11379	1436
Dic. 2015	0,26	0,02	27,63	9,45	8,17	4,10	49,75	10,55	197,56	130,72	7,14	3,24	6,31	3,73	13630	8397

■ Periodo I ■ Periodo II ■ Periodo III

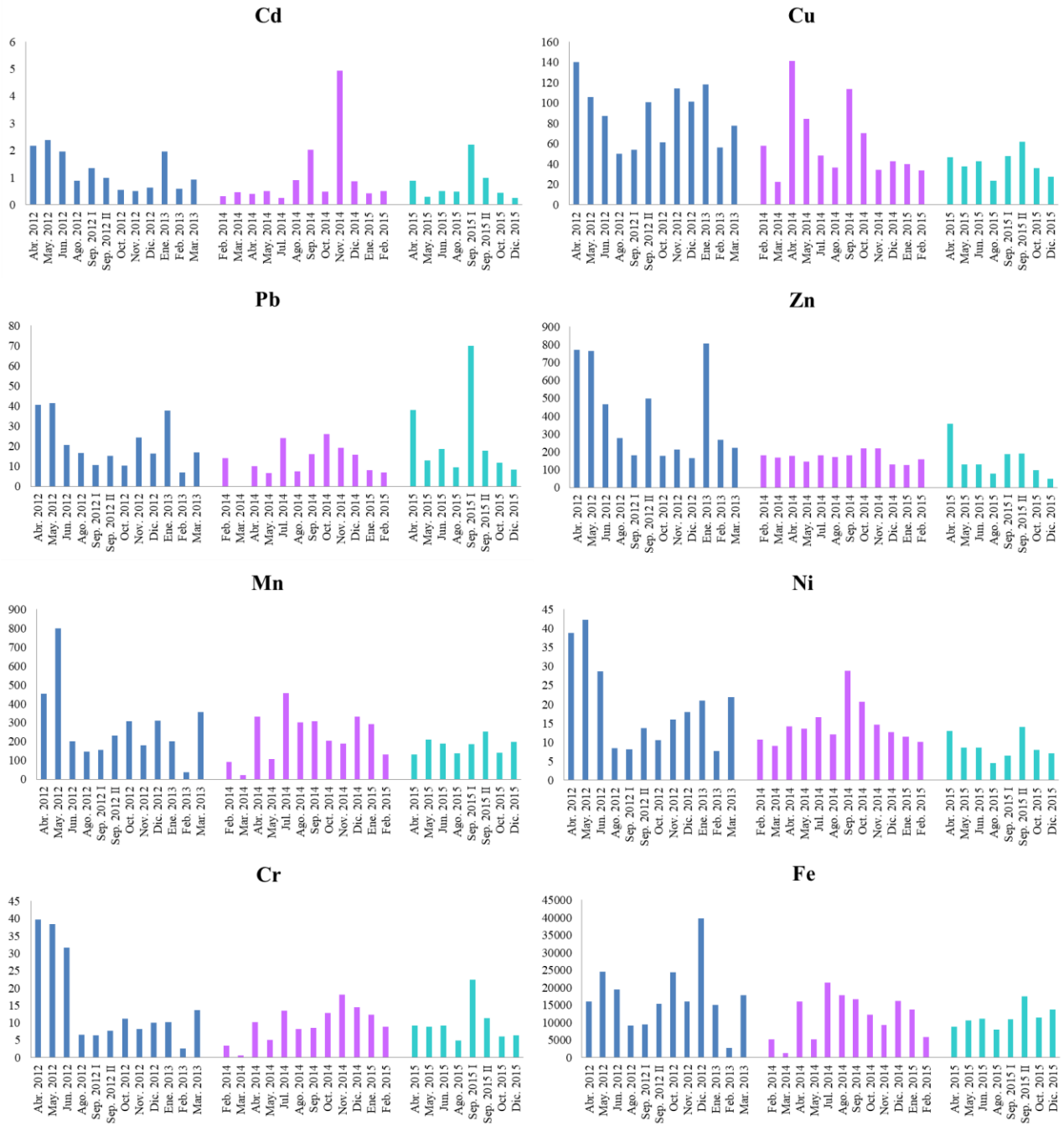


Figura 6.3 Concentraciones mensuales promedio de metales en el mesozooplankton en los tres periodos estudiados ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco).

6.1.2. Análisis estadístico

Al igual que en las secciones anteriores, se realizaron pruebas no paramétricas de Friedman para el grupo A -que incluye los sitios PC, M, G y CV muestreados durante el período I y III-, y para el grupo B -que incluye los sitios PC, CV y B17 muestreados durante el período II-, por separado con el fin de detectar la existencia de diferencias estadísticas significativas entre los sitios de muestreo y entre los meses de muestreos. Una vez más, sólo se tuvieron en cuenta las fechas que se describen en la **Tabla 6.3** con el fin de que los datos estén balanceados.

Tabla 6.3. Fechas de muestreo de los distintos sitios. Celdas coloreadas indican fechas muestreadas. PC: Cuatrerros (rojo), M: Maldonado (marrón), G: Galván (verde), CV: Canal Vieja (azul), B17: Boya 17 (violeta). El símbolo ✓ señala fechas de muestreo incluidas en los análisis comparativos entre sitios y entre meses.

Fecha \ Sitio:	PC	M	G	CV	B17	
Período I	Abr. 2012	✓	✓	✓	✓	
	May. 2012	✓	✓	✓	✓	
	Jun. 2012	✓	✓	✓	✓	
	Ago. 2012	✓	✓	✓	✓	
	Sep. 2012 I	✓	✓	✓	✓	
	Sep. 2012 II	✓	✓	✓	✓	
	Oct. 2012	✓	✓	✓	✓	
	Nov. 2012	✓	✓	✓	✓	
	Dic. 2012	✓	✓	✓	✓	
	Ene. 2013	✓	✓	✓	✓	
	Feb. 2013	✓	✓	✓	✓	
	Mar. 2013	✓	✓	✓	✓	
	Período II	Feb. 2014				
Mar. 2014						
Abr. 2014						
May. 2014						
Jun. 2014						
Jul. 2014						
Ago. 2014						
Sep. 2014		✓			✓	✓
Oct. 2014					✓	✓
Nov. 2014		✓			✓	✓
Dic. 2014		✓			✓	✓
Ene. 2015		✓			✓	✓
Feb. 2015		✓			✓	✓
Mar. 2015						
Período III	Abr. 2015	✓	✓	✓	✓	
	May. 2015	✓	✓	✓	✓	
	Jun. 2015	✓	✓	✓	✓	
	Ago. 2015	✓	✓	✓	✓	
	Sep. 2015 I	✓	✓	✓	✓	
	Sep 2015 II					
	Oct. 2015	✓	✓	✓	✓	
	Dic. 2015	✓	✓	✓	✓	

- **Grupo “A”:** se encontraron diferencias estadísticas significativas para Cd, y el Mn entre los sitios de muestreo (**Tabla 6.4**) para todos los metales menos para el Mn y el Fe entre meses de muestreo (**Tabla 6.5**).

Tabla 6.4: Prueba de Friedman de cada metal en cada sitio de muestreo del grupo A. F: estadístico; *: diferencia estadística significativa; ns: diferencia estadística no significativa.

	<i>F</i>	valor <i>p</i>
Cd	4.25 **	0,009
Cu	2.31 ns	0,087
Zn	3.04 ns	0,20
Pb	2.59 ns	0,062
Ni	0.61 ns	0,61
Cr	1.25 ns	0,30
Mn	4.66 **	0,006
Fe	1.88 ns	0,14

Tabla 6.5: Prueba de Friedman de cada metal en cada meses de muestreo del grupo A. F: estadístico; *: diferencia estadística significativa; ns: diferencia estadística no significativa.

	F	Valor p
Cd	6,45***	<0,001
Cu	6,79***	<0,001
Pb	4,03***	0,001
Zn	5,82***	<0,001
Mn	1,80ns	0,061
Ni	8,52***	<0,001
Cr	5,15***	<0,001
Fe	1,64ns	0,094

- **Grupo “B”**: Sólo se encontraron diferencias estadísticas entre sitios para el Pb (**Tabla 6.6**) para el Cd entre meses de muestreo (**Tabla 6.7**).

Tabla 6.6: Prueba de Friedman de cada metal en cada sitio para el grupo B. F: estadístico; *: diferencia estadística significativa; ns: diferencia estadística no significativa.

	<i>F</i>	valor <i>p</i>
Cd	1.56 ns	0,27
Cu	0 ns	1
Zn	0.17 ns	0,85
Pb	7.11 *	0,017
Ni	1.56 ns	0,27
Cr	3.69ns	0.073
Mn	1.56 ns	0,27
Fe	0.55 ns	0,60

Tabla 6.7: Prueba de Friedman de cada metal en cada meses para el grupo B. F: estadístico; *: diferencia estadística significativa; ns: diferencia estadística no significativa.

	F	Valor p
Cd	13**	0,003
Cu	0,87ns	0,57
Pb	1,07ns	0,47
Zn	0,65ns	0,69
Mn	1,8ns	0,24
Ni	0,87ns	0,57
Cr	2,50ns	1,44
Fe	2,73ns	0,12

Por otra parte, se realizaron análisis de correlación de Spearman entre las variables fisicoquímicas y las concentraciones de metales en el mesozooplancton y entre las concentraciones de metales en el mesozooplancton entre sí.

Teniendo en cuenta un $|r|$ crítico de 0,194, con una probabilidad de error del 5%, se encontraron correlaciones significativas entre: temperatura y Ni y salinidad con Cu, Zn y Ni (**Tabla 6.8**).

Tabla 6.8: Matriz de correlación entre las variables fisicoquímicas y la concentración de metales en el mesozooplancton. Valores subrayados: correlaciones significativas.

	T°	Sal	Conc. MPS	pH	OD
Cd	-0,0015	0,0047	-0,12	-0,12	0,12
Cu	0,14	<u>0,38</u>	-0,17	-0,01	0,09
Pb	0,15	0,1	-0,14	-0,11	0,07
Zn	0,08	<u>0,32</u>	-0,08	0,02	0,03
Mn	-0,08	-0,05	0,01	-0,02	0,15
Ni	<u>0,26</u>	<u>0,22</u>	-0,07	-0,06	0,12
Cr	-0,04	0,1	0,1	-0,02	0,11
Fe	-0,08	0,04	-0,04	-0,03	0,07

Por otro lado, con un $|r|$ crítico de 0,194 y con una probabilidad de error del 5%, se encontraron correlaciones significativas entre todos los metales entre sí, excepto para el Cd, que se correlacionó significativamente con todos los metales, menos con el Fe y el Mn (**Figura 6.4**).

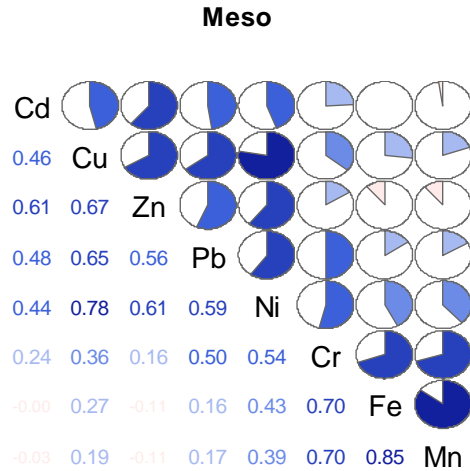


Figura 6.4: Correlaciones entre metales en el mesozooplankton, combinando los datos de todos los sitios. Correlaciones más fuertes en azul oscuro, en celeste correlaciones más débiles.

6.2. Discusión

El zooplancton cumple un rol clave en los ciclos biogeoquímicos de los metales gracias a su amplia distribución en todos los ambientes marinos y debido a que actúan como intermediarios -constituyendo la vía de flujo energético más importante- entre los productores primarios (fitoplancton) y los consumidores de niveles tróficos superiores (Lee & Fisher, 1992; Srichandan *et al.* 2016). Particularmente, el mesozooplankton abarca a los organismos con un rango de tamaño de entre 200 μm y 2 cm y en el EBB las especies más importante dentro de este grupo son los copépodos calanoideos *Acartia tonsa* y *Eurytemora Americana*, el cirripedio *Balanus* spp. (en los estadios de larva Nauplius y Cipris) y el decápodo *Cyrtograpsus altimanus* (en el estadio de larva zoea) (Hoffmeyer *et al.*, 2008; 2009). En general, el zooplancton interactúa con los metales disueltos y particulados del agua de mar a través de la adsorción, la desorción, la absorción biológica, el grazing y la descomposición microbiana (Battuello *et al.* 2016), y además puede afectar significativamente el transporte vertical de los elementos y controlar sus tiempos de residencia.

En resumen, debido a su amplia distribución geográfica, su posición trófica, su gran biomasa y su alta capacidad para acumular elementos traza, los organismos zooplanctónicos pueden utilizarse para el biomonitoreo de metales en todos los ambientes marinos (Kahle & Zauke, 2003; Fang *et al.*, 2006; Hsiao *et al.*, 2011; Battuello *et al.*, 2016). Por lo tanto, el estudio de la concentración de estos contaminantes en el mesozooplankton en un ambiente tan afectado por descargas antropogénicas como el EBB es de suma relevancia. En este contexto, los niveles de todos los metales analizados en esta tesis en la fracción mesozooplanctónica no presentaron grandes diferencias entre los tres períodos estudiados, aunque si se registraron marcadas variaciones entre los meses dentro de cada períodos. Esto puede deberse a que a lo largo del año existe una variación en la cantidad de metales biodisponibles y a que cambia la composición y la abundancia de la comunidad del mesozooplankton: en verano y otoño se encuentran los valores de abundancia media más altos de *A. tonsa*, mientras que en primavera se encuentran las abundancias medias más altas de la otras tres especies mencionadas anteriormente. Además, la única especie presente durante todo el año es *A. tonsa* (Hoffmeyer, 2007; Fernández Severini, 2008). En este sentido, varios estudios plantean que las distintas especies de zooplankton son afectadas por distintos rangos de elementos trazas, incluso dentro de un mismo ambiente (Zauke & Schmalenbach, 2006; Fang *et al.*, 2006; Fang *et al.*, 2014). Por otro lado, no se encontraron grandes diferencias entre los sitios estudiados, aunque en general, en los sitios más externos se registraron valores relativamente altos de todos los metales y en los sitios más internos valores relativamente más bajos que en el resto de los sitios. Esto podría sugerir que el mesozooplankton es la fracción más comprometida en el transporte de metales hacia la zona externa del EBB, y posiblemente hacia el océano.

Asimismo, al igual que para las otras fracciones, tanto la composición de la comunidad del mesozooplankton como la disponibilidad y la toxicidad de los metales se ven influenciadas por las variables ambientales. En referencia a esto, se encontraron correlaciones positivas entre la salinidad y las concentraciones de Cu, Zn y Ni, lo que indica que a valores altos de salinidad aumentan la incorporación de estos metales al mesozooplankton.

A continuación se analizan los resultados obtenidos para cada metal en particular:

Para el **CADMIO**, aunque se encontraron diferencias estadísticas altamente significativas entre los meses de muestreo tanto para el grupo A como para el grupo B, no es posible establecer un patrón estacional ya que las mayores concentraciones promedio se registraron en el otoño del período I (abril y mayo 2012), en la primavera del período II (Septiembre y noviembre 2014) y a finales del invierno del período III (septiembre 2015), mientras que las menores concentraciones promedio se registraron en la primavera del período I (octubre y noviembre 2012), en el invierno del período II (julio 2014) y a principios del verano del período III (diciembre 2015).

Espacialmente solo se hallaron diferencias estadísticas significativas entre los sitios del grupo A. En este sentido, el sitio más externo es el que se diferencia más del resto de los sitios presentando el nivel promedio más elevado. Esto sugiere que la disponibilidad del cadmio para el mesozooplankton es mayor en la zona más externa del EBB, pudiendo ser transportado por esta fracción no solo verticalmente sino también horizontalmente. Esto es de gran preocupación ya que se sabe que el Cd no cumple ninguna función fisiológica en ningún organismo pelágico y es tóxico para muchos organismos acuáticos, como el mesozooplankton, incluso a muy bajas concentraciones. Aunque gran parte del cadmio acumulado por invertebrados marinos se encuentra unido a metalotioneínas, que pueden ser depositadas en su forma insoluble en cuerpos lisosomales residuales (Rainbow, 2002), en ciertas especies puede causar el cese de la alimentación y la parálisis intestinal (Ruangsomboon & Wangrat, 2006).

Previamente en este ambiente, Fernández Severini (2008) reportó un valor extremadamente superior al rango registrado en este estudio. Sin embargo, fue un valor excepcional que se registró por única vez.

Comparando con otras regiones del mundo tanto en el Mar de Weddell como en el Manglar Sundarban (India) se reportaron valores superiores a los de este ambiente, mientras que en el Estuario de Tanshui (China), en la Costa Norte de Taiwán, en el noreste del Mar Mediterráneo (Italia), en el Estuario Rushikulya (India) y en la Costa Sudeste de India se reportaron valores inferiores (**Tabla 6.9**).

Para el **COBRE**, aunque solo se encontraron diferencias estadísticas significativas entre los meses del grupo A, se puede notar cierta tendencia estacional, encontrándose valores

promedios altos en otoño (abril y mayo 2012, abril 2014 y abril 2015) y en primavera (noviembre 2012 y septiembre 2014 y 2015) y valores promedios bajos en invierno (junio y agosto 2012, agosto 2014 y 2015). En concordancia con este patrón, se encontró una correlación positiva significativa entre la temperatura y la concentración de Cu en el mesozooplankton.

En cuanto a la distribución espacial, la variabilidad entre los sitios no fue tan notoria, aunque los sitios más externos mostraron los valores promedios más altos. De acuerdo con esto, no se encontraron diferencia estadísticas significativas en ninguno de los dos grupos.

En un estudio previo en este mismo ambiente, Fernández Severini (2008) registró un rango bastante inferior al registrado en este estudio, lo que indica que la cantidad de Cu bioconcentrado por el mesozooplankton ha aumentado a lo largo de los años, así como también ha aumentado la cantidad de este metal en las demás fracciones.

Además, en otras regiones del mundo como el Estuario Macquarie (Australia), el Mar de Weddell (Antártida), el Estuario Tanshui (China), el Manglar Sundarban (India), la Costa Norte de Taiwán, el Noroeste del Mar Mediterráneo (Italia), el Estuario Rushikulya (India) y la Costa Sudeste de India también se registraron valores inferiores a los registrados en este estudio.

Es bien sabido que el cobre en bajas concentraciones es un metal esencial y necesario para determinadas actividades fisiológicas (Ip *et al.*, 2005). Generalmente, es requerido por los crustáceos como componente de ciertas enzimas y como parte estructural de la proteína respiratoria hemocianina (Rainbow, 2002). Sin embargo, se cree que los copépodos no poseen dicha proteína, por lo que los requerimientos de cobre dependerían de las actividades enzimáticas relacionadas con los procesos de crecimiento y producción de huevos (Kahle & Zauke, 2003). Estudios sobre la acumulación de cobre sugieren que en el zooplankton marino incorpora este metal principalmente a través de la dieta, pero que la obtención vía fase disuelta también es importante en aguas contaminadas (Chang & Reinfelder, 2000). Asimismo, estos autores afirman que esto se debe a que la bioacumulación de cobre en copépodos se encuentra caracterizada por tasas bajas de eflujo y una tasa de eficiencia de asimilación relativamente alta. Por otra parte, Sunda *et al.* (1990) han demostrado que el Cu es tóxico para el copépodo *A. tonsa*, ya que causa mortalidad tanto en las larvas como en los adultos, incluso a bajas

concentraciones. Por esta razón, es crucial monitorear el contenido de este metal en las aguas del EBB.

El **PLOMO** mostró una variación temporal bastante evidente la variación temporal de la concentración de plomo en el mesozooplancton fue bastante evidente registrándose las mayores concentraciones promedio en el otoño del período I (abril y mayo 2012), en el invierno y en la primavera del período II (julio y octubre 2014), y en el otoño y la primavera del período III (abril y septiembre 2015), y las menores concentraciones promedio en meses de verano y de principio de otoño (febrero 2012, marzo 2014 y diciembre 2015). Sin embargo, solo se hallaron diferencias estadísticas significativas solo para el grupo A

En lo que respecta a la distribución espacial, la diferencia entre sitios no fue evidente y no se encontraron diferencias estadísticas significativas para ninguno de los dos grupos, aunque si se puede observar que el sitio cercano a la descarga cloacal principal de la ciudad de Bahía Blanca y uno de los sitios próximos a descargas industriales presentaron niveles relativamente más elevados que el resto de los sitios, lo que sugiere que dichas descargas están afectando a la comunidad mesozooplanctónica del área estudiada.

Fernández Severini (2008) informó en este mismo estuario valores de Pb inferiores a los de este estudio, por lo que se plantea que los aportes de este metal a este sistema estuarino han ido aumentando a lo largo de los años, afectando y siendo acumulado por el mesozooplancton. En otro orden, se han reportado valores inferiores en diferentes regiones del mundo (**Tabla 6.9**). Considerando los altos valores de plomo informados en esta tesis, es importante tener en cuenta que no es un metal esencial y que es sumamente tóxico para los organismos acuáticos incluso a muy bajas concentraciones. Estudios sobre los efectos crónicos del Pb en invertebrados acuáticos han demostrado que el Pb puede causar deterioro en la reproducción (Demayo *et al.*, 2009). Por otro lado, la mayor cantidad de plomo en crustáceos está localizada en el exoesqueleto, y la muda es una de las vías más importantes para la depuración de este metal (Eisler, 2010). De este modo, el alto contenido de plomo en el zooplancton es peligroso porque puede ser transferidos vía alimentación a niveles tróficos superiores, y porque además puede ser reincorporado a la fracciones disuelta y/o particulada y a los sedimentos, volviendo a quedar disponible para otros organismos acuáticos.

Para el **ZINC**, mientras que en el período II no mostró casi variaciones entre los meses, los períodos I y III si mostraron diferencias, registrandose valores promedios relativamente altos en verano (enero 2013) y en otoño (abril y mayo de 2012 y abril de 2015); y valores promedios relativamente bajos en finales de la primavera (diciembre 2012 y diciembre 2015) y en invierno (agosto 2015). Debido a esto, se encontraron diferencias estadísticas significativas para ambos períodos.

Respecto a la dinámica espacial, si bien los sitios próximos a las descargas industriales presentaron los valores relativamente más altos, la diferencia entre sitios no fue tan evidente, y no se registraron diferencias estadísticas significativas en ninguno de los grupos. Esto indicaría que el zinc disponible para el mesozooplankton es constante a lo largo de todo el Canal Principal (o a lo largo de toda el área muestreada).

No existen registros previos de este metal en el mesozooplankton del EBB, sin embargo en otras regiones del mundo se han reportado valores mayores en el Estuario Tanshui (China) y en la Costa Sudeste de India y valores menores en el Estuario de Macquari (Australia), en la Costa Norte de Taiwán, en el Noreste del Mar Mediterráneo (Italia) y en el Estuario de Rushikulya (India) (**Tabla 6.9**).

El zinc es un metal esencial para los organismos ya que en el zooplankton es requerido como un elemento estructural de las proteínas implicadas en la regulación de genes, la traducción y la reparación de ADN (Fraústo da Silva & Williams, 2001; Baines *et al.*, 2015). Además en crustáceos su contenido es estrictamente regulado por metalotioneinas y complejos glutationes (Engel & Brouwer, 1991, 1993; Hook & Fisher 2002) y que en los copépodos en particular la mayor parte se encuentra en el exoesqueleto. Sin embargo, se sabe que a altas concentraciones puede ser tóxico. En este sentido, Hook & Fisher (2002) realizaron experimentos sobre la toxicidad de este metal sobre la reproducción de copépodos calanoideos y descubrieron que es tóxico incluso a concentraciones similares a las concentraciones background de los tejidos. Bielmyer *et al.* (2006), por su parte, informaron que el Zn es tóxico para el copepodo *A. tonsa* cuando se alimenta de algas contaminadas con este metal, situación que es muy común en el EBB, cómo se discutió en el capítulo anterior, por lo que es necesario el monitoreo de este metal tanto en el plancton en general como en el medio que lo rodea.

Por otra parte, no hubo grandes variaciones en las concentraciones de **MANGANESO** a lo largo del tiempo, y en tal sentido no se registraron diferencias estadísticas significativas entre los meses de muestreo. No obstante, se hallaron concentraciones promedio relativamente altas en el otoño del período I (abril y mayo de 2012) y en el invierno del período II (julio 2014), y concentraciones promedio bajas en los veranos del período I y II (febrero 2013 y marzo 2014).

En cuanto a la distribución espacial, la variación entre sitios tampoco fue tan evidente, aunque se hallaron diferencias estadísticas significativas entre los sitios del grupo A, y uno de los sitios próximos a la descarga industrial presentó el valor promedio más elevado, indicando que los residuos industriales aportan Mn al ambiente que es incorporado por el mesozooplankton.

No existen registros previos de este metal en el zooplankton del EBB, y comparando con otras regiones del mundo se hallaron concentraciones menores o similares a las reportadas en este estudio (**Tabla 6.9**).

Por último, teniendo en cuenta las altas concentraciones registradas en este estuario, es importante mencionar que si bien es bien sabido que el manganeso es un metal esencial para todos los organismos vivos, a elevadas concentraciones puede ser tóxico y en el caso de los crustáceos cuando es acumulado puede afectar negativamente a las células inmunes (Eisler, 2010). Por lo que se sugieren el monitoreo constante de este metal tanto en el plancton como en las otras matrices no bióticas.

En el **NIQUEL** puede notarse cierto patrón estacional, con los mayores valores promedios en otoño (abril y mayo de 2012 y abril y mayo de 2015) y en primavera (septiembre y octubre de 2014 y septiembre de 2015) y los menores valores promedio a finales de invierno (agosto y septiembre I 2012, agosto 2014 y agosto 2015). En este sentido, se encontraron diferencias estadísticas altamente significativas entre los meses de grupo A, y una correlación positiva con la temperatura.

En cuanto a la distribución espacial, si bien el sitio más externo mostró un valor promedio levemente superior a los del resto, no se encontraron diferencias estadísticas significativas entre los sitios de ninguno de los dos grupos.

No existen registros previos de este metal en este estuario. Sin embargo, comparando con otras áreas se encontraron valores mayores en el Manglar Sundarban (India) y valores menores en el Mar de Weddell (Antártida), en la Costa Norte de Taiwán, en el Noroeste del Mar Mediterráneo (Italia), en el Estuario Rushikulya (India) y en la Costa Sudeste de India.

En este contexto y teniendo presente los altos valores hallados en todas las fracciones analizadas, es importante mencionar que si bien el níquel también es un metal esencial para los organismos, Bielmyer *et al.* (2006) han reportado que es tóxico para el copépodo *A. tonsa* cuando se alimenta de algas contaminadas con este metal, situación habitual en el EBB. Por otro lado, las propiedades biocidas del níquel varían según las condiciones del ambiente. Por ejemplo, cuando la salinidad desciende entre un 0,5 y un 3,5% y el rango de temperatura es de 5-15°C, produce una medible reducción en la reproducción de copéodos (Eisler, 1993). En consecuencia, el monitoreo de este metal también es de vital importancia.

Para el **CROMO**, si bien solo se encontraron diferencias estadísticas significativas entre meses para el grupo A, las mayores concentraciones promedio se registraron en otoño/invierno del período I (abril, mayo y junio de 2012) y en primavera del período II y III (noviembre de 2014 y septiembre de 2015), mientras que las menores concentraciones promedio se registraron en el invierno de los tres períodos (agosto y septiembre I 2012, agosto 2014 y agosto 2015) y en verano del período II (febrero y marzo de 2014). En este sentido, no fue posible establecer un patrón estacional.

En relación a la distribución espacial, no registraron variaciones importantes entre los sitios y no se encontraron diferencias estadísticas significativas para ninguno de los dos grupos. No obstante, en los sitios próximos a las descargas industriales se hallaron niveles relativamente altas, lo que indica que estos desechos contienen una gran cantidad de este metal que afecta al mesozooplankton. En este aspecto, el cromo es un metal sumamente tóxico y ha sido bien documentado que la exposición crónica a este metal causa efectos adversos en la demografía de los organismos acuáticos, desde el fitoplancton a los peces, y particularmente produce un impacto negativo en la diversidad del zooplankton (García-García *et al.*, 2012). Si bien hay pocos estudios de los efectos del cromo en el zooplankton en el ambiente natural, Eisler (2010) ha reportado que el cromo induce deficiencias y malformaciones en el exoesqueleto de ciertos

crustáceos. Por otro lado, se sabe que la alta toxicidad del Cr (VI) para los tejidos radica en sus propiedades oxidantes ya que al ser altamente soluble en agua causa daños severos en las membranas celulares (Gagneten & Paggi, 2009).

No existe estudios previos acerca de las concentraciones de cromo en el mesozooplankton en el EBB, sin embargo, si existen para otras regiones del mundo y en el Mar de Weddell (Antártida), en la Costa Norte de Taiwán (China), en el Noroeste del Mar Mediterráneo (Italia), en el Estuario de Rushikulya y en la costa Sudeste de India se han registrado valores menores, mientras que en el Estuario de Tanshui (China) y en el Manglar de Sundarban (India) se han registrado valores mayores a los registrados en este estudio.

Por último, Si bien el HIERRO no presentó diferencias estadísticas significativas entre los meses para ninguno de los dos grupos ni es posible establecer un patrón estacional, se encontraron concentraciones relativamente altas a principios de verano del período I (diciembre 2012), en el invierno del período II (julio 2014) y en la primavera del período III (septiembre 2015), mientras que en los veranos tanto del período I como del período II (febrero 2012 y febrero y marzo 2014) y en el invierno del período III (agosto 2015) se registraron niveles relativamente bajos.

En referencia a la distribución temporal tampoco se hallaron diferencias estadísticas significativas entre los sitios ni del grupo A ni del grupo B, aunque los sitios próximos a las descargas industriales presentan valores promedio levemente superiores.

No existen estudios previos sobre Fe en el mesozooplankton en este estuario. Por otra parte, comparando con otras regiones del mundo, en el Manglar de Sunderban (India) se registraron valores levemente superiores, mientras que en el Mar de Weddell (Antártida), en el Estuario de Tanshui (China), en la Costa Norte de Taiwán, en el Noroeste del Mar Mediterráneo, en el Estuario de Rushikulya (India) y en la Costa Sudeste de India se registraron valores menores (**Tabla 6.9**).

El Fe es un elemento esencial para todos los organismos vivos, y en el zooplankton, al igual que en otros animales que no contienen hemoglobina, es utilizado principalmente en el transporte de electrones de la cadena respiratoria (Chase & Price, 1997). Específicamente, el Fe

forma parte de los centros de reacción de Fe-S de muchas enzimas involucradas en reacciones redox dentro de las células y, particularmente en los copéodos, el Fe está estrechamente relacionado con la producción y el uso de energía. En *A. tonsa*, el costo de la biosíntesis, que incluye la formación de nuevo material para el crecimiento de los juveniles y la producción de huevos, representa entre el 50 y el 74% del aumento de la respiración relacionado con la alimentación y de hecho, Chen *et al.* (2011) han demostrado que este copéodo sufre una reducción significativa en la producción de huevos cuando se los alimenta con diatomeas deficientes de este metal. Sin embargo, teniendo en cuenta las altas concentraciones de Fe registradas en todos los sitios y a lo largo de los tres períodos de muestreo, este metal no es limitante ni para el fitoplancton ni para el mesozooplancton, lo que podía explicar en parte la gran producción de este ambiente y las altas abundancias de zooplancton durante todo el año.

Por otra parte, todos los metales se correlacionaron positivamente entre sí, salvo el Cd que se correlacionó con todos menos con el Fe y el Mn. Esto sugiere que la biodisponibilidad es proporcional entre todos los metales y que los mecanismos de bioacumulación de cada elemento en particular están relacionados entre sí. En la **Figura 6.4** se muestra qué metales tienen comportamientos similares.

Por último, es importante destacar que Berasategui *et al.* (2018) encontraron una tendencia negativa y observaron una notable diferencias en la composición de la comunidad del mesozooplancton del EBB en comparación con estudios realizados en los años 80 y 90. Estos autores sugieren que estos efectos negativos pueden deberse presumiblemente a la baja tolerancia de las especies más importantes a los contaminantes antropogénicos, por lo que en esta tesis se sugiere ahondar en los estudios ecotoxicológicos que evalúen los posibles efectos adversos de los metales pesados sobre las especies más abundantes del zooplancton.

Tabla 6.9: Concentración de metales pesados en el zooplancton del Estuario de Bahía Blanca y en otras regiones del mundo ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco).

Área de Estudio	Cd	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Cr	Fe	Referencia
Estuario de Bahía Blanca	0,10-9,05	8,71-259	n.d.-175	36,99-1872,15	18-1102	0,96-69,73	1,40-57,90	1069-57370	Presente estudio
Estuario de Bahía Blanca	<0,01-41,87	<0,04-148,9	<0,5-83,76						Fernández Severini, 2008
Estuario Macquari (Australia)	5,1	46	0,94	56					Barwick & Maher, 2003
Mar de Weddell (Antártida)	2,1 – 14,4	6-52				2,9-18	0,09- 1,67	131- 682	Kahle & Zauke, 2003
Estuario Tanshui (China)	0,23-1,81	14-160	2,6-56,2	132-3891	5,5-80,8		16,5-195	256-7255	Fang <i>et al.</i> , 2006
Manglar Sundarban (India)	n.d.-22,4	n.d.-145,1	n.d.-66,7	n.d.-2074,1	n.d.-1066,5	n.d.-129,3	n.d.-194,3	458,2-67833,7	Bhattacharya <i>et al.</i> , 2014
Costa Norte de Taiwán	0,16-1,49	2,7-35,9	5-97	18-270	2,7-39,1	3,8-38,7	0,8-9,7	13-119	Fang <i>et al.</i> , 2014
Noroeste del Mar Mediterráneo (Italia)	0,08-0,41	1,90-14,31	0,39-1,61	91,03-354,42	1,22-3,26	0,88-1,76	1,01-3,46	11,74-25,52	Battuello <i>et al.</i> , 2016
Estuario Rushikulya (India)	0,76-1,50	2,64-14,38	0,22-4,16	16,96-1407,68	7,54-49,72	1,50-3,10	1,86-4,55	352,14-6388,02	Srichandan <i>et al.</i> , 2016
Costa Sudeste de India	1,9-4	24,4-42,8	31,8-70,9	6486-9227	145,9-1713	16-34,1	27,9-42	262,3-359,3	Achary <i>et al.</i> , 2017

Capítulo 7: Evaluación del Factor de Biomagnificación

7.1. Introducción

Tal como se mencionó anteriormente, los ciclos biogeoquímicos de los metales en los sistemas marinos están influenciados por la interacción con el plancton y por su transferencia a través de las tramas tróficas. Se sabe que, por un lado, tanto el fitoplancton como el zooplancton, puede por adsorción y difusión incorporar metales a través de la fase disuelta, y que por otro lado, el zooplancton también puede incorporar metales a través de la ingesta de fitoplancton (*grazing*) y/o del MPS. Cuando esto último ocurre, pueden ser asimilados, eliminados en forma de *pellets* fecales, o excretados a la fase disuelta (regeneración). Cuando son asimilados sin ser eliminados, pueden ser acumulados en los organismos y transferidos a niveles tróficos superiores, poniendo en riesgo tanto la salud del ecosistema como la del hombre. En este sentido, la **bioacumulación** es de suma importancia en la evaluación del riesgo que estos contaminantes pueden suponer para la salud de los seres humanos y para el medio ambiente y es el foco de las regulaciones actuales (Arnot & Gobas, 2006). Aunque, los términos bioconcentración, bioacumulación y biomagnificación están relacionados entre sí, suelen usarse indistintamente en la literatura, siendo significativamente diferentes (EPA, 2000; Arnot & Gobas, 2006), a saber:

- **Bioconcentración:** es el proceso por el cual un organismo vivo absorbe una sustancia química solo a través de las superficies respiratorias y dermales. Es el resultado neto de la competencia entre la captación de una sustancia por las superficies respiratorias (por ej. las branquias) y su eliminación a través del intercambio respiratorio, la eliminación fecal, la excreción, la biotransformación metabólica y la dilución de dicha sustancia. La dilución es

considerada un proceso de “pseudoeliminación” ya que la sustancia disuelta no es eliminada por el organismo, sino que la concentración puede ser diluida por un incremento en el volumen del tejido. El grado en que se produce la bioconcentración es expresado como Factor de Bioconcentración (FBC) y sólo puede ser medido bajo condiciones controladas de laboratorio en donde la ingesta a través de la dieta no está incluida. Se puede calcular como el cociente entre la concentración de la sustancia en el cuerpo del organismo y la concentración de la sustancia en la fracción disuelta, ya que se cree que sólo las sustancia disueltas pueden pasar a través de las membranas biológicas.

- **Bioacumulación:** es el proceso por el cual una sustancia química es absorbida por un organismo a través de todas las rutas de exposición que ocurren en el ambiente natural, tanto a través de la dieta como de la respiración, o por contacto directo con el agua, sedimento, o agua intersticial. Es el resultado neto de la competencia entre la absorción química a través de estas vías y la eliminación química del organismo incluyendo el intercambio respiratorio, la eliminación fecal, la excreción, la biotransformación metabólica y la dilución. Por lo tanto, se puede decir que involucra posibles procesos de bioconcentración y de biomagnificación. El Factor de Bioacumulación (FBA) es típicamente medido bajo condiciones de campo y se calcula como el cociente entre la concentración de la sustancia en el cuerpo del organismo y la concentración total de la sustancia en el agua (incluyendo tanto la fracción disuelta como la particulada).

- **Biomagnificación:** proceso por el cual la actividad termodinámica de una sustancia química en un organismo excede a la de su dieta. Es el resultado de los procesos de bioconcentración y bioacumulación por lo cual la concentración del contaminante acumulado en los tejidos, se incrementa a medida que la sustancia pasa a través de dos o más niveles tróficos. El término implica la transferencia efectiva de la sustancia del alimento al consumidor, por lo que la concentración se incrementa de un nivel trófico al siguiente. Puede ser determinada bajo condiciones de campo y en experimentos de alimentación en laboratorios. Se expresa como Factor de Biomagnificación (FBM), que es el cociente entre la concentración de la sustancia en el organismo y la concentración de la sustancia en la presa. Si el cociente es mayor que 1, ocurre biomagnificación, si el cociente es menor que 1 indica posible bioacumulación, pero no biomagnificación.

Considerando todo lo antes expuesto, en este capítulo se exponen y se discuten las relaciones de las concentraciones de metales entre las distintas matrices, y se calcula el FBM, para evaluar si existe biomagnificación y/o bioacumulación de los metales pesados analizados y la posible transferencia hacia niveles tróficos superiores.

7.2. Cálculo del Factor de Biomagnificación

Teniendo en cuenta que el mesozooplancton del EBB presenta una dieta generalista que incluye fitoplancton, microzooplancton y detritus (Dutto, 2013), el FBM se calculó como el cociente entre la concentración de cada metal en el mesozooplancton y la concentración de cada metal en el MPS (1), y como el cociente entre la concentración de cada metal en el mesozooplancton y la concentración de cada metal en el microplancton (2):

$$(1) \text{ FBM} = \text{Con. Metal Meso} / \text{Con. Metal MPS}$$

$$(2) \text{ FBM} = \text{Con. Metal Meso} / \text{Con. Metal Micro}$$

Para que los resultados fueran más fáciles de interpretar visualmente, se graficaron los logaritmos de cada FBM, indicando los valores positivos de biomagnificación.

Además, se graficaron las proporciones de los valores medios de cada metal en cada fracción.

7.3. Resultados

Tal como se puede observar en la **Figura 7.1**, el mesozooplancton presentó los mayores porcentajes de Cd (56%), Cu (55%), Pb (49%), Zn (59%) y el Ni (37%), mientras que el MPS presentó los mayores porcentajes de Mn (45%), Cr (38%) y Fe (42%).

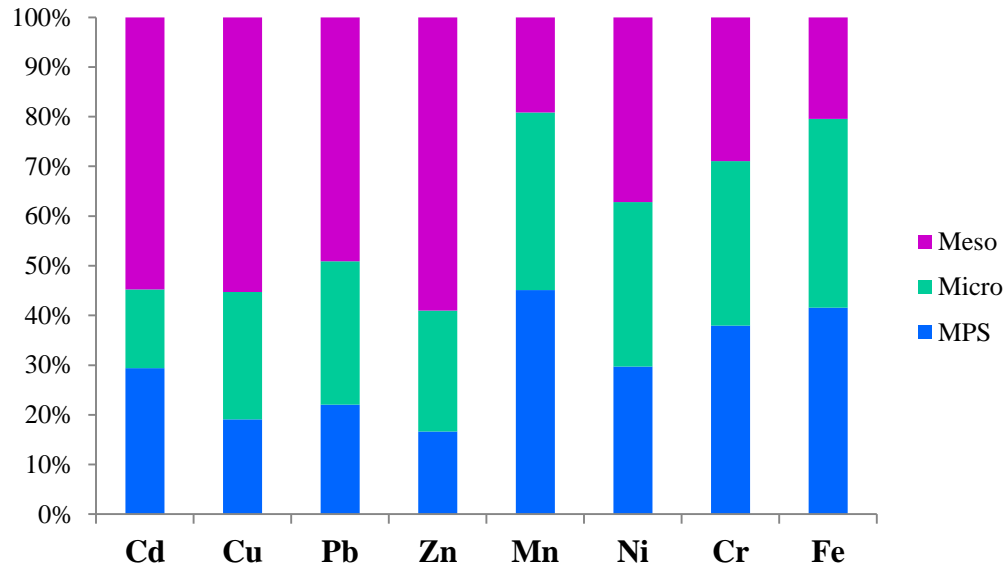


Figura 7.1.: Porcentaje de cada metal en cada fracción

Para el FBM calculado entre el mesozooplancton y el MPS se puede observar (**Figura 7.2**) que, aunque unos pocos valores fueron negativos, en general el Cd, el Cu, el Pb, el Zn y el Ni presentaron valores mayormente positivos durante casi todos los meses de muestreo y a lo largo de todos los sitios. Por su parte, el Mn, el Cr y el Fe presentaron mayormente valores negativos en casi todos los meses y en casi todos los sitios.

— PC — M — G — CV — B 17

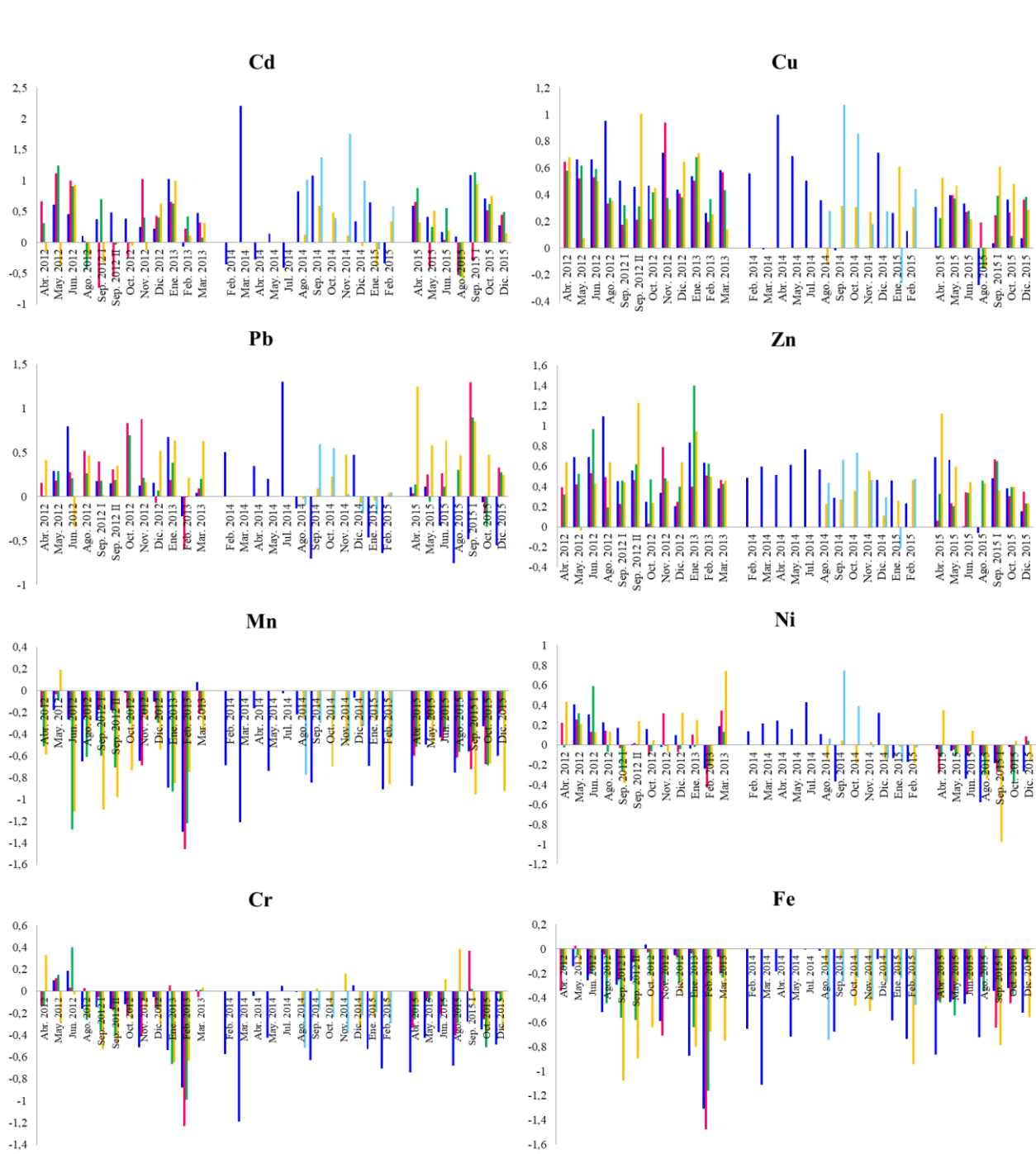


Figura 7.2: Logaritmos de los FBM entre el mesozooplancton y el MPS.

La **Figura 7.3**, que representa el promedio del logaritmo del FBM para cada metal, muestra que efectivamente el Cd, el Cu, el Pb y el Ni se biomagnificaron, es decir, hubo una transferencia trófica desde el MPS hacia el mesozooplancton que se alimenta de este. Aunque también ha de notarse que todos lo hicieron en distinta magnitud, siendo el Cd y el Zn los metales más biomagnificados.

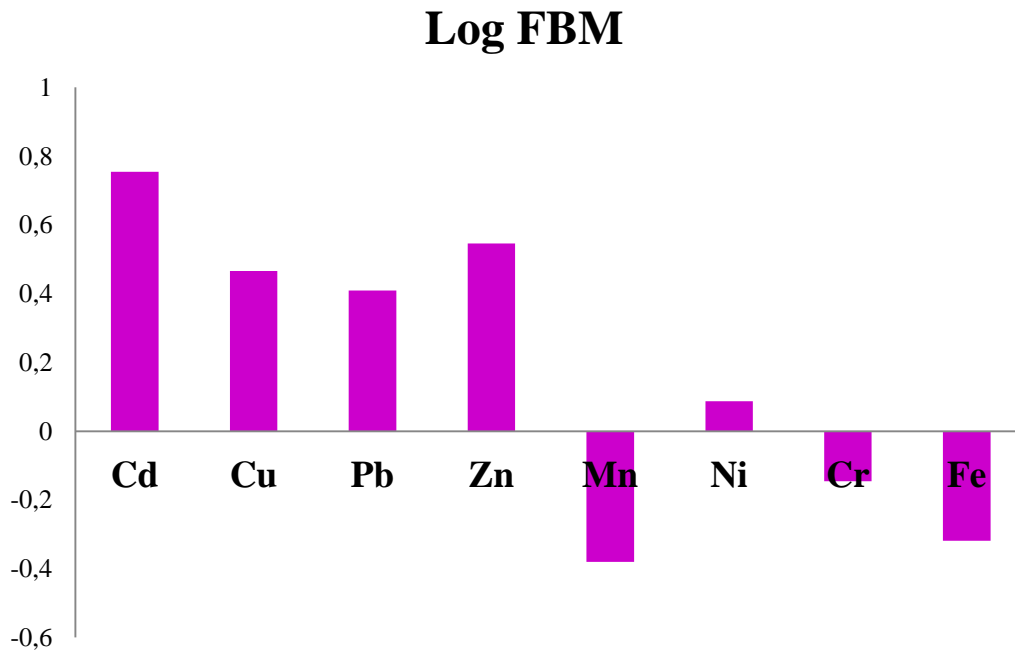


Figura 7.3: Promedios de los logaritmos del FBM entre el mesozooplancton y el MPS.

Por otro lado, se puede observar para el FBM calculado teniendo en cuenta la relación entre el mesozooplancton y el microplancton, que al igual que para el caso anterior, el Cd, el Cu, el Pb, el Zn y el Ni, mostraron en su mayoría valores positivos, mientras que el Mn, el Cr y el Fe presentaron generalmente valores negativos (**Figura 7.4**).

— PC — M — G — CV — B 17

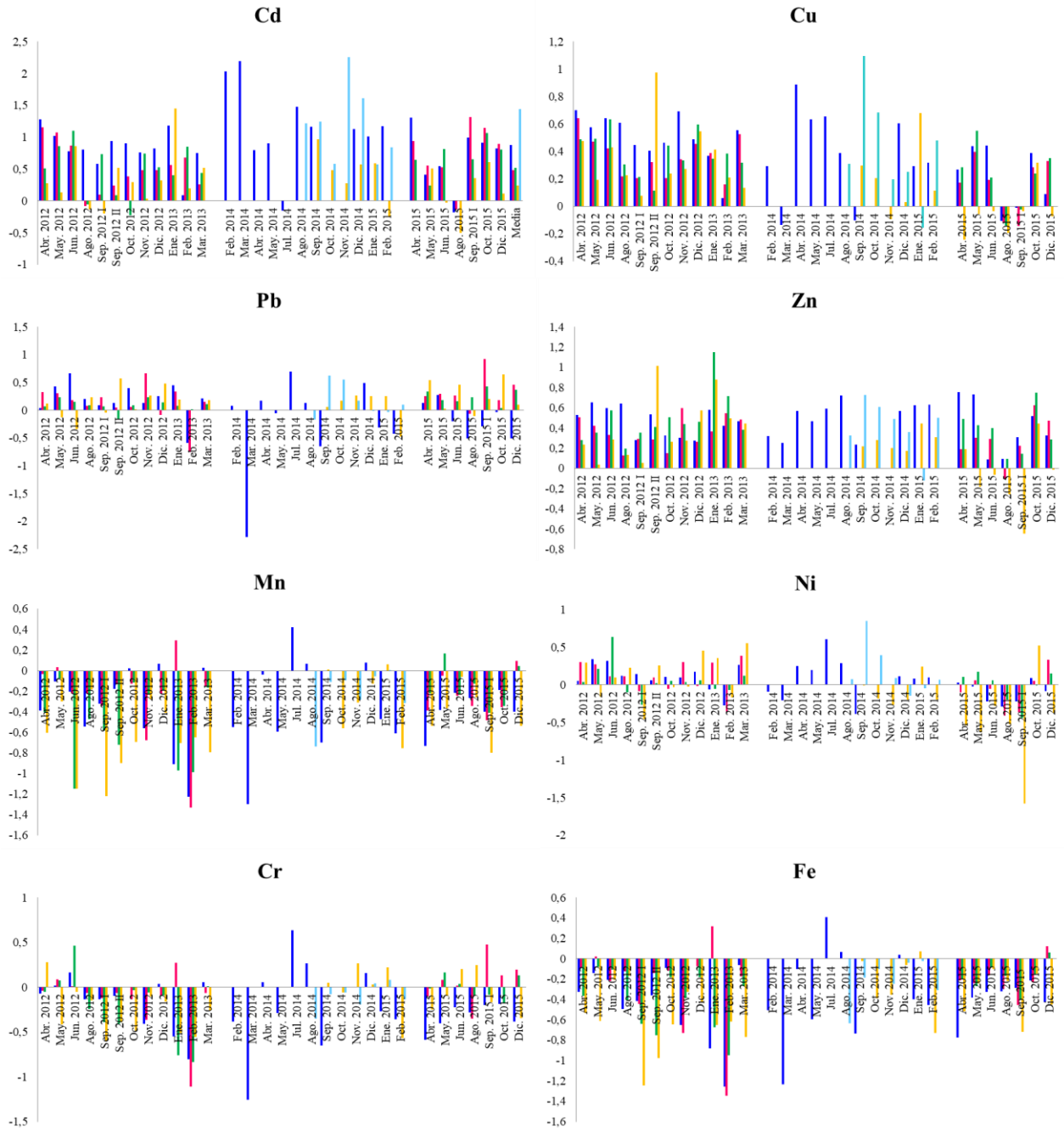


Figura 7.4: Logaritmos de los FBM entre el mesozooplancton y el microplankton.

Una vez más, observando la **Figura 7.5**, que representa los promedios de los logaritmos del FBM, se puede notar que efectivamente el Cd, el Cu, el Zn, el Pb y el Ni se biomagnifican, aunque en distintas magnitudes. Esto indica que hay una transferencia trófica de estos metales desde el microplancton hacia el mesozooplancton.

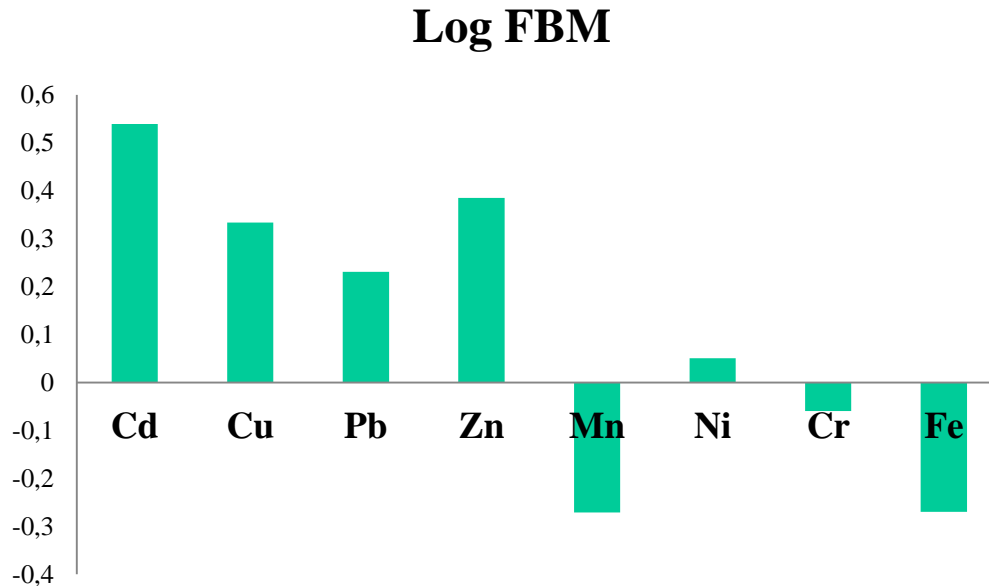


Figura 7.5: Promedios de los logaritmos del FBM entre el mesozooplancton y el microplancton.

7.4. Discusión

Tal como se mencionó en la sección anterior, el porcentaje de Cd, Cu, Pb, Zn y Ni fue mayor en la fracción del mesozooplancton. Además, estos mismos metales mostraron valores de FBM mayores a uno, tanto cuando se utilizó como denominador la concentración de metales en el MPS como la concentración de metales en el microplancton. Esto indica que en ambos casos dichos metales se biomagnificaron, es decir que, sin importar el tipo de dieta del mesozooplancton, los metales fueron acumulados sin ser eliminados y transferidos de un nivel trófico a otro. En este sentido, Wang *et al.* (1996) indicaron que para los copépodos la calidad de la dieta no afecta la asimilación y la biomagnificación de los metales. Por otro lado, los porcentajes de Mn, Cr y Fe fueron mayores en la fracción particulada, y mostraron valores de FBM menores a uno, indicando que no fueron biomagnificados. Sin embargo, como los valores de estos metales fueron relativamente altos tanto en el microplancton como en el

mesozooplankton, se puede afirmar que aunque no sean transferidos de un nivel trófico a otro, están siendo bioacumulados por estos organismos. En el EBB el mesozooplankton es parte de la dieta de otros carnívoros planctónicos como ctenóforos, medusas y chaetognatos (Hoffmeyer, 2007) y de los estadios larvales y juveniles de peces de interés comercial como la pescadilla de red (*Cynoscion guatucupa*) y la corvina rubia (*Micropogonias furnieri*) (Sardiña, 2004), por lo que los metales bioacumulados y biomagnificados podrían ser transferidos a estos organismos predadores. La **Figura 7.6** resume lo que estaría ocurriendo en este sistema estuarino: los metales disueltos son incorporados por el microplankton (compuesto mayoritariamente por fitoplancton) y por el mesozooplankton, siendo algunos bioconcentrados. A su vez, el mesozooplankton que se alimenta de MPS y microplankton incorpora y bioacumula los metales presentes en dichas matrices. Como resultado, el Cd, el Cu, el Pb, el Zn y el Ni son biomagnificados. Finalmente tanto los metales bioacumulados como los biomagnificados pueden pasar a los niveles tróficos superiores que se alimentan del mesozooplankton.

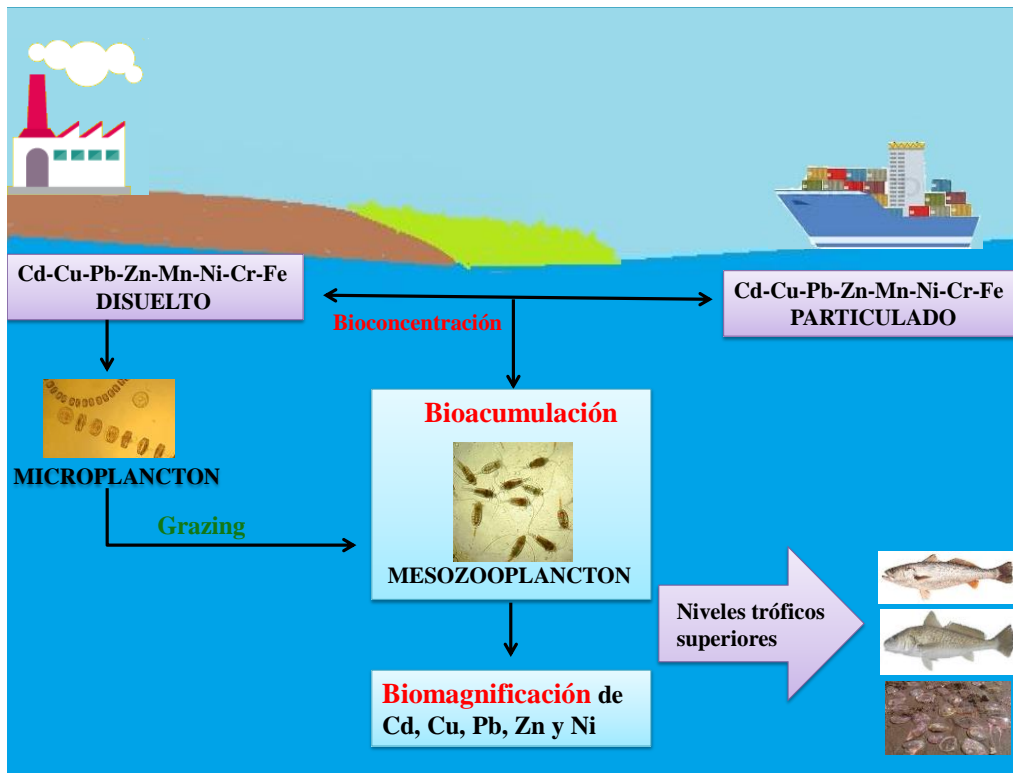


Figura 7.6: Modelo esquemático propuesto para la transferencia de metales pesados en el EBB.

En un estudio previo realizado en este estuario, Fernández Severini (2008) registró algunos valores de FBM mayores a uno para el Cd, el Cu y el Pb, indicando que este fenómeno se ha incrementado a lo largo del tiempo. Además, la EPA (2000) incluyó al Cd, al Cr, al Cu, al Pb, al Ni y al Zn dentro de la lista de compuestos bioacumulables asociados con efectos tóxicos. De todos modos, todos los elementos traza son transferidos en las tramas tróficas acuáticas y pueden llegar a ser tóxicos cuando la acumulación en los tejidos de los organismos alcanzan un nivel crítico (Fisher & Hook, 2002).

Los metales pueden ser perjudiciales para la biota incluso sin ser biomagnificados, pero son los contaminantes que se biomagnifican los que tienen mayor probabilidad de alcanzar concentraciones riesgosas tanto para el ecosistema como para la salud del hombre. Entre los metales, parece ser que los candidatos con mayor tendencia a biomagnificarse son los que se unen a azufre ya que son capaces de asociarse con las proteínas. En la base de la trama trófica, estos metales pueden estar unidos a aminoácidos o péptidos dentro del citoplasma de las células fitoplanctónicas, y son asimilados de forma eficiente por el zooplancton hervívoro, mientras que sus tasas de eliminación suelen ser más lentas que las de otros metales (Mathews & Fisher, 2008). No obstante, no existe una regla general sobre la biomagnificación de los metales en los diferentes niveles tróficos de los ecosistemas marinos, ya que las concentraciones de metales dependen de las estrategias de acumulación fisiológicas específicas de cada organismo (Gray, 2002). Además la capacidad de acumular metales probablemente no estén relacionadas con el nivel trófico que ocupan los organismos dentro de la trama trófica, sino más bien con las características fisiológicas de la especie o población, así como también con el rol biológico de cada elemento (Wang, 2002; Amiard *et al.*, 2006). De esta manera, el estado físico-químico del metal incorporado y los mecanismos de detoxificación asociados (por ejemplo, presencia de metalotioneínas o gránulos) tienen una influencia mayor en la acumulación de metales en las diferentes especies marinas, y su transferencia trófica depende de la especie y de su concentración en la misma, más que el nivel trófico que ocupa (Ettajani & Pirastru, 1992). Asimismo, la transferencia trófica también depende del grado de asimilación de los organismos predadores, es decir que aquellos metales que tienen una alta tasa de asimilación probablemente sean biomagnificados (Chang & Reinfelder, 2000). Por otra parte, también depende de la regeneración fisiológica de metales (*physiologic turnover*), puesto que ha sido demostrado que

una alta regeneración puede reducir la transferencia trófica y minimizar la biomagnificación de metales (Fisher et al., 2000; Xu *et al.*, 2001).

Como es posible notar, existen varios factores que afectan la transferencia trófica de los metales. Sin embargo, tanto la biomagnificación como la bioacumulación en los organismos planctónicos del EBB son un hecho. En este estuario el camarón (*Artemesia longinaris*), el langostino (*Pleoticus muelleri*), la pescadilla de red (*Cynoscion guatucupa*), la corvina rubia (*Micropogonias furnieri*), el gatuzo (*Mustelus schmitti*) y el pejerrey (*Odonthestes argentinensis*) entre otros, son el sustento de la pesca artesanal. Estas especies de interés comercial efectivamente se alimentan, al menos en algún estadio de su vida, de microplancton y/o mesozooplancton. Por lo tanto, es absolutamente necesario monitorear la entrada de metales al sistema y continuar estudiando la acumulación y la transferencia de dichos contaminantes en el resto de los organismos que conforman la trama trófica de este estuario.

Capítulo 8: Conclusiones finales

El objetivo general de la presente tesis consistió en analizar la dinámica espacial y temporal de algunos metales pesados en el MPS, el microplancton y el mesozooplancton, así como también evaluar el posible aporte de estos metales desde el EBB hacia la plataforma media y evaluar sus relaciones con las variables ambientales. Para ello, se determinaron las concentraciones de Cd, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni, Cr y Fe en dichas fracciones, en cinco sitios ubicados estratégicamente a lo largo de todo el Canal Principal del EBB y durante tres períodos. Además, se calculó el factor de biomagnificación para evaluar la posible transferencia trófica de estos contaminantes. En función de los resultados obtenidos, fue posible establecer las siguientes conclusiones que se detallan a continuación.

Todos los metales fueron detectados en las tres fracciones, durante los tres períodos y a lo largo de los 5 sitios de muestreo. Además, en comparación con estudios previos realizados en el EBB, en este trabajo se registraron concentraciones de Cu, Pb, Zn, Cr, Fe y Mn particulado relativamente más elevadas. Esto corroboraría en parte la hipótesis de que el EBB el MPS y el plancton presentan altas concentraciones de metales debido a varias fuentes de ingresos. En este sentido, aunque no se detectaron puntualmente las fuentes, el sitio próximo a la principal descarga cloacal de la ciudad de Bahía Blanca presentó los mayores valores de Cd, Cu, Pb, Zn, y Mn en el MPS, los mayores valores de Cd, Cu, Pb, Zn, Ni y Cr en el microplancton y los mayores valores de Pb en el mesozooplancton, lo que podría indicar que junto con los desechos cloacales se vierten cantidades considerables de metales pesados al estuario que son adsorbidos rápidamente al MPS o son incorporados por el plancton.

El Cd, Cu, Pb, Zn y Ni están siendo biomagnificados, es decir que, sin importar el tipo de dieta del mesozooplancton, son acumulados sin ser eliminados y transferidos de un nivel trófico a otro. Esto corroboraría parcialmente la hipótesis de que el material particulado en suspensión, el microplancton y el mesozooplancton representan los principales agentes transportadores de contaminantes inorgánicos entre las diferentes matrices. Para corroborar totalmente esta hipótesis sería necesario involucrar en el análisis de contaminantes organismos de niveles tróficos superiores al plancton y realizar con más detalles estudios sobre transferencia

trófica entre predadores y presas (ej. entre mesozooplankton y organismos del macrozooplankton y/o peces zooplanctófagos)

Respecto a la hipótesis de que el EBB aporta cantidades significativas de metales a la plataforma media, se puede decir que es necesario continuar con los muestreos en los sitios más externos del estuario para corroborarla, aunque se puede destacar que en esta tesis, en el sitio más externo, se hallaron valores de Cd, Cu y Ni en el mesozooplankton relativamente mayores a los registrados en el resto de los sitios, lo que podría sugiere que esta fracción es la más comprometida en el transporte de estos metales hacia el exterior del EBB. Además, actualmente se están analizando datos correspondientes a distintas campañas realizadas junto con la Prefectura Naval Argentina en la zona de “El Rincón” donde se determinaron las concentraciones de metales en el MPS, el microplankton y el mesozooplankton para determinar si efectivamente el aporte estuarino de estos elementos hacia la plataforma media es significativa y si afecta la productividad primaria de los frentes que la componen.

Las concentraciones más elevadas de la mayoría de los metales en el MPS se detectaron durante el período I. Esto puede deberse a que en el año 2012 se iniciaron tareas de dragado en el Canal Principal, lo que produjo una resuspensión de los sedimentos de fondo y, en consecuencia, una liberación de sustancias potencialmente tóxicas hacia la fase disuelta y particulada. Además en los períodos II y III ocurrió un evento “El Niño”, registrándose precipitaciones más elevadas que la normal, de lo que se podría deducir que posiblemente en estos períodos las concentraciones de metales fueron relativamente menores por algún efecto de “dilución”, aunque los efectos climáticos sobre los ciclos biogeoquímicos de los metales deberían ser estudiados con mayor precisión.

Los niveles de metales en el microplankton y en el mesozooplankton no mostraron variaciones significativas entre períodos, aunque sí mostraron variaciones entre meses. Estas variaciones pueden explicarse a partir de las sucesiones estacionales que caracterizan tanto al fitoplancton como al zooplankton del área de estudio. Además, hay que tener en cuenta que las distintas especies tienen distintos requerimientos metabólicos y distintas estrategias de acumulación que afectan la dinámica temporal de los metales pesados.

Por otro lado, a partir de estas conclusiones se hacen las siguientes sugerencias:

Analizar las influencias climáticas, principalmente los efectos de los eventos “El niño” y “La niña” que caracterizan a la región estudiada, sobre los ciclos biogeoquímicos de los metales en el EBB.

Continuar con las determinaciones de metales en las distintas fracciones en la zona más externa del EBB y en la zona de “El Rincón”

Analizar la transferencia trófica de metales entre los organismos del micro y mesozooplancton y los organismos zooplanctófagos.

Intensificar los estudios ecotoxicológicos de las principales especies que componen el mesozooplancton del EBB (*A. tonsa*, *E. americana* y *Balanus* Spp.) para que sean utilizadas como bioindicadoras de contaminación por metales pesados.

Referencias

- Achary M.S., Satpathy K.K., Panigrahi S., Mohanty A.K., Padhi R.K., Biswas S., Prabhu R.K., Vijayalakshmi S. & Panigrahy R.C. 2017. Concentration of heavy metals in the food chain components of the nearshore coastal waters of Kalpakkam, southeast coast of India. *Food Control* 72: 232-243.
- Aliotta S., Farinati E.A. & Spagnuolo J.O. 2001. Sedimentological and Taphonomical Differentiation of Quaternary Marine Deposits, Bahía Blanca, Argentina. *Journal of Coastal Research* 17(4): 792-801.
- Amiard J.C., Amiard-Triquet C., Barka S., Pellerin J. & Rainbow P.S. 2006. Metallothioneins in aquatic invertebrates: their role in metal detoxification and their use as biomarkers. *Aquatic Toxicology* 76:160-202.
- Andrade S. 2001. Metales pesados en el agua de la zona interna de Bahía Blanca, y su toxicidad sobre algunas especies fitoplanctónicas. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, 244 pp.
- Angel B.M., Hales L.T., Simpson S.L., Apte S.C., Chariton A.A., Shearer D.A. & Jolley D.F. 2010. Spatial variability of cadmium, copper, manganese, nickel and zinc in the Port Curtis Estuary, Queensland, Australia. *Marine and Freshwater Research* 61(2): 170-183.
- A.P.H.A. 1998. Standard methods for examinations of water and wastewater. Washington DC, 1193 pp.
- Appenroth K.J. 2010. Definition of “Heavy Metals” and Their Role in Biological Systems. *Soil Heavy Metals* 19: 19–29.
- Arnot J.A. & Gobas F.A.P.C. 2006. A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. *Environmental Reviews* 14: 257–297.
- Baines S.B., Chen X., Twining B.S., Fisher N.S. & Landry M.R. 2015. Factors affecting Fe and Zn contents of mesozooplankton from the Costa Rica Dome. *Journal of Plankton Research* 38(2): 331–347.
- Banse K. 1995. Biomass and production measurements - Zooplankton: pivotal role in the control of ocean production. *Journal of Marine Science* 52:265-277.
- Barka S., Pavillon J.F. & Amiard J.C. 2001. Influence of different essential and non-essential metals on MTLP levels in the copepod *Tigriopus brevicornis*. *Comparative Biochemistry and Physiology - Part C: Toxicology & Pharmacology* 128: 479–493.

- Barwick M. & Maher W. 2003. Biotransference and biomagnification of selenium, copper, cadmium, zinc, arsenic and lead in a temperate seagrass ecosystem from Lake Macquiere Estuary, NSW. Australia. *Marine Environmental Research* 56: 471-502.
- Battuello M., Brizio P., Mussat Sartor R., Nurra N., Pessani D., Abete M.C. & Squadrone S. 2016. Zooplankton from a North Western Mediterranean area as a model of metal transfer in a marine environment. *Ecology Indicators* 66: 440–451.
- Baker A.L. 2012. Phycokey - an image based key to Algae (PS Protista), Cyanobacteria, and other aquatic objects. University of New Hampshire Center for Freshwater Biology. <http://cfb.unh.edu/phycokey/phycokey.htm>.
- Benoit G. & Rozan T.F. 1999. The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63(1): 113-127.
- Berasategui A.A., Biancalana F., Fricke A., Fernández Severini M.D., Uibring R., Dutto M.S., Marcovecchio J. E., Calliari D.L., Hoffmeyer M.S. 2018. The impact of sewage effluents on the fecundity and survival of *Eurytemora americana* in a eutrophic estuary of Argentina. *Estuarine and Coastal Shelf Science* 211: 208 – 216.
- Bianchi T.S. 2007. *Biogeochemistry of Estuaries*. Oxford University Press, Nueva York, 697 pp.
- Bielmyer G.K., Tomasso J. & Klaine S.J. 2006. Physiological responses of hybrid striped bass to aqueous copper in freshwater and saltwater. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 50: 531–538.
- Botté S.E. 2004. El rol de la vegetación en el ciclo biogeoquímico de los metales pesados en humedales del estuario de Bahía Blanca. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, 317 pp.
- Botté S.E., Marcovecchio J.E., Fernández Severini M.D., Negrin V.L., Panebianco M.V., Simonetti P., Buzzi N. & Delucchi F. 2013. Ciclo de metales pesados. En: Marcovecchio J.E. & Freije H. (Eds.), *Procesos Químicos en Estuarios, Bahía Blanca*, 227-258.
- Bowie A.R., Whitworth D.J., Achterberg E.P, Mantoura R.F.C. & Worsfold P.J. 2002. Biogeochemistry of Fe and other trace elements (Al, Co, Ni) in the upper Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research I* 49: 605–636.
- Boyd P.W., Jickells T., Law C.S., Blain S., Boyle E.A., Buesseler K.O., Coale K.H., Cullen J.J., de Baar H.J.W., Follows M., Harvey M., Lancelot C., Levasseur M., Owens N.P.J., Pollard R., Rivkin R.B., Sarmiento J., Schoemann V., Smetacek V., Takeda S., Tsuda A., Turner S. & Watson A.J. 2007. Mesoscale iron enrichment experiments 1993–2005: synthesis and future directions. *Science* 315: 612–617.

- Buskey E.J. 1993. Annual pattern of micro- and mesozooplankton abundance and biomass in a subtropical estuary. *Journal of Plankton Research* 15(8): 907-904.
- Buzzi N. S., Oliva A.L., Arias A.H. & Marcovecchi J.E. 2017. Assessment of trace metal accumulation in native mussels (*Brachidontes rodriguezii*) from a South American temperate estuary. *Environmental Science and Pollution Research* 24: 15781–15793.
- Buzzi N.S. & Marcovecchio J. E. 2018. Heavy metal concentrations in sediments and in mussels from Argentinean coastal environments, South America. *Environmental Earth Sciences* 77:321.
- Caetano M. & Vale C. 2003. Trace-element Al composition of seston and plankton along the Portuguese coast. *Acta Oecologica* 24: 341–349.
- Capelli de Steffens A.M & Campo de Ferreras A.M. 2007. Climatología. En: Píccolo M.C. & Hoffmeyer M.S. (Eds.), *Ecosistema del estuario de Bahía Blanca*. Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-CONICET), Bahía Blanca, Argentina, pp 79-90.
- Carbone M.E., Spetter C.V. & Marcovecchio J.E. 2016. Seasonal and spatial variability of macronutrients and Chlorophyll a based on GIS in the South American estuary (Bahía Blanca, Argentina). *Environmental Earth Sciences* 75: 1-13.
- Casterlin M.E. & Reynolds W.W. 1980. Diel activity and thermoregulatory behavior of a fully aquatic frog: *Xenopus laevis*. *Hydrobiologia* 75(2): 189-191.
- Chang S.I. & Reinfelder J.R. 2000. Bioaccumulation, subcellular distribution, and trophic transfer in a coastal marine diatom. *Environmental Science and Technology* 34: 4931-4935.
- Chase Z & Price N.M. 1997. Metabolic consequences of iron deficiency in heterotrophic marine protozoa. *Limnology and Oceanography* 42 (8): 1673-1684 4.
- Chen X., Baines S.B. & Fisher N. 2011. Can copepods be limited by the iron content of their food?. *Limnology and Oceanography* 56(2): 451–460.
- Cifuentes O., Escudero D., Ricciuti N., Medus S. y Devoto B. 2012. Aportes de plomo al estuario bahiense. Primer avance. *Contaminación Atmosférica e Hídrica en Argentina, Tomo II*. Universidad Tecnológica Nacional. Puliafito, Allende, Panigatti (Editores): 189-206.
- Comité Técnico Ejecutor, Municipalidad de Bahía Blanca. 2013. Programa Integral de Monitoreo (PIM). Programa: Monitoreo de Cuerpos Receptores. Subprograma: Estuario de Bahía Blanca. www.bahia.gov.ar/subidos/cte/informes2013.

- Comité Técnico Ejecutor, Municipalidad de Bahía Blanca. 2014. Programa Integral de Monitoreo (PIM). Programa: Monitoreo de Cuerpos Receptores. Subprograma: Estuario de Bahía Blanca. www.bahia.gob.ar/subidos/cte/informes2014.
- Comité Técnico Ejecutor, Municipalidad de Bahía Blanca. 2015. Programa Integral de Monitoreo (PIM). Programa: Monitoreo de Cuerpos Receptores. Subprograma: Estuario de Bahía Blanca. www.bahia.gob.ar/subidos/cte/informes2015.
- Cuadrado D.G., Gomez E.A. & Ginsberg S.S. 2005. Tidal and longshore sediment transport associated to a coastal structure. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 62: 291–300.
- Cuadrado D.G., Ginsberg S.S. & Gómez E. 2007. Geomorfología. En: Piccolo M.C. y Hoffmeyer M.S. (Eds.), *Ecosistema del estuario de Bahía Blanca*. Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-CONICET), Bahía Blanca, Argentina, pp. 29-38.
- Das K.S., Routh J., Roychoudhury A.N., Veldhuis M.J.W. & Ismail H.E. 2017. Connecting pigment composition and dissolved trace elements to phytoplankton population in the southern Benguela Upwelling zone (St. Helena Bay). *Journal of Marine Systems* 176: 13-23.
- Demayo A., Taylor M.C., Taylor K.W., Hodson P.V. & Hammond P.B. 2009. Toxic effects of lead and lead compounds on human health, aquatic life, wildlife plants, and livestock. *Critical Reviews in Environmental Control* 12 (4): 257-305.
- Demina L.L. & Nemirovskaya I.A. 2007. Spatial distribution of microelements in the seston of the White Sea. *Oceanology* 47: 360–372.
- Demirak A., Yılmaz H.A., Keskin F., Sahin Y. & Akpolat O. 2012. Investigation of heavy metal content in the suspended particulate matter and sediments of inner Gokova Bay and creeks. *Environmental Monitoring and Assessment* 184: 7113–7124.
- Du Laing G., Meers E., Dewispelaere M., Vandecasteele B., Rinklebe J., Tack F.M.G. & Verloo M.G. 2009. Heavy metal mobility in intertidal sediments of the Scheldt estuary: field monitoring. *Science of Total Environment* 407: 2909–2930.
- Duarte B. & Caçador I. 2012. Particulate metal distribution in Tagus estuary (Portugal) during a flood episode. *Marine Pollution Bulletin* 64: 2109–2116.
- Dutto, M.S. 2013. Dinámica trófica del mesozooplankton en dos sitios del estuario de Bahía Blanca con diferente nivel de impacto antrópico. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, 158 pp.
- Dwivedi S., Srivastava S., Mishra S., Kumar A., Tripathi R.D., Rai U.N., Dave R., Tripathi P., Charkrabarty D., Trivedi P.K., 2010. Characterization of native microalgal strains for their chromium bioaccumulation potential: Phytoplankton response in polluted habitats. *Journal of Hazardous Materials* 173: 95–101.

- Dzombak D.A. & Morel F.M. 1990. Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide. John Wiley & Sons, 416 pp.
- Eisler R., 1993. Zinc hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. In: Cont. Haz. Rev. U.S. Department of the Interior, Fish and Wildlife Service, Report 26, pp. 1–126.
- Eisler R. 2010. Compendium of Trace Metals and Marine Biota. Volume 1: Plants and Invertebrates. Elsevier. 500pp.
- Elbaz-Poulichet F.P.H., Huang W.W. & Martin J.M. 1984. Lead cycling in estuaries, illustrated by the Gironde Estuary, France. *Nature* 308: 409-414.
- Engel D. W., & Brouwer M. 1991. Short-term metallothionein and copper changes in blue crabs at ecdysis. *Biological Bulletin* 180: 447–452.
- Engel D. W. & Brouwer M. 1993. Crustaceans as models for metal metabolism I. Effect of the molt cycle on blue crab metal metabolism and metallothionein. *Marine Environmental Research* 35: 1–5.
- Environmental Protection Agency (EPA). 2000. Bioaccumulation testing and interpretation for the purpose of sediment quality assessment. Status and needs. Bioaccumulation Analysis Workgroup Washington, 111 pp.
- Escudero D., Medus S., Cifuentes O. & Devoto B. 2014. Geografía y Sistemas de Información Geográfica (GEOSIG). Revista digital del Grupo de Estudios sobre Geografía y Análisis Espacial con Sistemas de Información Geográfica (GESIG). Programa de Docencia e Investigación en Sistemas de Información Geográfica (PRODISIG). Universidad Nacional de Luján, Argentina. <http://www.gesig-proeg.com.ar> (ISSN 1852-8031)
- Ettajani H. & Pirastru L. 1992. Methodology to predict heavy metals transfer in marine food chains. *Hydroécologie Appliquée* 4:79-90.
- Fang T.H., Hwang J.S., Hsiao S.H, & Chen H.Y. 2006. Trace metals in seawater and copepods in the ocean outfall area off the northern Taiwan coast. *Marine Environmental Research* 61:224-243.
- Fang T. H., Hsiao S. H., Nan F. H. 2014. Nineteen trace elements in marine copepods collected from the coastal waters off northeastern Taiwan. *Continental Shelf Research* 91: 70–81.
- Fernández Severini M.D. 2008. Distribución y toxicidad de algunos metales pesados en el zooplancton de la zona interior del estuario de Bahía Blanca. Tesis doctoral, Universidad Nacional del Sur, 248 pp.
- Fernández Severini M.D., Botté S.E., Hoffmeyer M.S. & Marcovecchio J.E. 2009. Spatial and temporal distribution of cadmium and copper in water and zooplankton in the Bahía Blanca estuary, Argentina. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 85: 57–66.

- Fernández Severini M.D., Botté S.E., Hoffmeyer M.S. & Marcovecchio, J.E. 2011. Lead concentrations in zooplankton, water, and particulate matter of a southwestern Atlantic temperate estuary (Argentina). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 61(2): 243-260.
- Fernández Severini M.D., Hoffmeyer M.S. & Marcovecchio, J.E. 2013. Heavy metals concentrations in zooplankton and suspended particulate matter in a southwestern Atlantic temperate estuary (Argentina). *Environmental Monitoring and Assessment* 185 (2): 1495–1513.
- Fernández Severini M.D., Villagran D.M., Biancalana F., Berasategui A.A., Spetter C.V., Tartara M.N., Menéndez M.C., Guinder V.A. & Marcovecchio J.E. 2017. Heavy Metal Concentrations Found in Seston and Microplankton from an Impacted Temperate Shallow Estuary along the Southwestern Atlantic Ocean. *Journal of Coastal Research* 33: 1196-1209.
- Federico F. 2016. Efectos de eventos El Niño y La Niña sobre las lagunas del sur de la Región Pampeana (Argentina). *InterEspaço*. DOI: <http://dx.doi.org/10.18764/2446-6549/interespaco.v2n6p122-142>.
- Ferrer L. 2001. Estudio de diversos metales pesados en sedimentos del estuario de Bahía Blanca y sus efectos tóxicos sobre el cangrejo *Chasmagnatus granulata*. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, 212 pp.
- Finkel Z.V., Quigg A., Raven J.A., Reinfelder J.R., Schofield O.E. & Falkowski P.G. 2006. Irradiance and the elemental stoichiometry of marine phytoplankton. *Limnology and Oceanography* 51: 2690–2701.
- Fisher N.S., Nolan C.V. & Fowler S.W. 1991. Assimilation of metals in marine copepods and its biogeochemical implications. *Marine Ecology Progress Series*, 71:37-43.
- Fisher N.S., Stupakoff I., Sanudo Wilhelmy S.A., Wang W.X., Teysie J.L., Fowler S.W. & Crusius J. 2000. Trace metals in marine copepods: A field test of a bioaccumulation model coupled to laboratory uptake kinetics data. *Marine Ecology Progress Series* 140:211-218.
- Fisher N.S. & Hook S.E. 2002. Toxicology tests with aquatic animals need to consider the trophic transfer of metals. *Toxicology* 181/182:531-536.
- Förstner U. & Wittmann G.T.W. 1983. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, Tokio, 486 pp.
- Fowler S.W. & Knauer G. A. 1986. Role of large particles in the transport of elements and organic compounds through the oceanic water column. *Progress in Oceanography* 16:147-194.

- Fraústo da Silva J.J.R. & Williams R.J.P. 2001. The Biological Chemistry of the Elements. The Inorganic Chemistry of Life. Oxford University Press, 600 pp.
- Freije R.H. & Marcovecchio J.E. 2007. Oceanografía Física. En: Piccolo M.C. & Hoffmeyer M.S. (Eds.), Ecosistema del estuario de Bahía Blanca. Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-CONICET), Bahía Blanca, Argentina, pp. 69-78.
- Freije R.H., Spetter C.V., Marcovecchio J.E., Popovich C.A., Botté S.E.; Negrín V. & Arias A. 2008. Water chemistry and nutrients in the Bahía Blanca Estuary. En: Neves R., Baretta J. & Mateus M. (Eds.), Perspectives on Integrated Coastal Zone Management in South America. Lisbon, Portugal: IST, pp. 243–256.
- Gagneten A.M. & Paggi J.C. 2009. Effects of Heavy Metal Contamination (Cr, Cu, Pb, Cd) and Eutrophication on Zooplankton in the Lower Basin of the Salado River (Argentina). Water, Air, & Soil Pollution 198: 317–334.
- García-García G., Nandini S., Sarma S.S.S., Martínez Jerónimo F. & Jiménez Contreras J. 2012. Impact of chromium and aluminium pollution on the diversity of zooplankton: A case study in the Chimaliapan wetland (Ramsar site) (Lerma basin, Mexico). Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering 47: 534–547.
- Gao X., Zhou F., Chen C.T.A. & Xing Q. 2015. Trace metals in the suspended particulate matter of the Yellow River (Huanghe) Estuary: Concentrations, potential mobility, contamination assessment and the fluxes into the Bohai Sea. Continental Shelf Research 104: 25–36.
- Gayoso A.M. 1989. Species of the diatom genus *Thalassiosira* from the coastal zone of the South Atlantic (Argentina). Botanica Marina 32: 331–337.
- Gayoso A.M. 1998. Long-term phytoplankton studies in the Bahía Blanca estuary, Argentina. ICES Journal of Marine Science 55: 655–660.
- Gayoso A.M. 1999. Seasonal succession patterns of phytoplankton in the Bahía Blanca estuary (Argentina). Botanica Marina 42: 367–375.
- González-Dávila M. 1995. The role of phytoplankton cells on the control of heavy metal concentration in seawater. Marine Chemistry 48 (3-4): 215-236.
- Gray J.S. 2002. Biomagnification in marine systems: The perspective of an ecologist. Marine Pollution Bulletin 45:46-52.
- Guinder V.A., Popovich C.A. & Perillo G.M.E. 2009. Particulate suspended matter concentrations in the Bahía Blanca estuary, Argentina: implication for the development of phytoplankton blooms. Estuarine, Coastal and Shelf Science 85: 157–165.

- Guinder V.A., Popovich C.A., Molinero J.C., & Perillo G.M.E. 2010. Long-term changes in the composition, occurrence, timing and magnitude of phytoplankton blooms in the Bahía Blanca estuary, Argentina. *Marine Biology* 157: 2703–2716.
- Guinder V.A., Popovich C.A., Perillo G.M.E. 2012. Phytoplankton and physicochemical analysis on the water system of the temperate estuary in South America: Bahía Blanca Estuary, Argentina. *International Journal of Environmental Research* 6(2): 547-556.
- Guinder V.A., Popovich C.A., Molinero J.C., & Marcovecchio J.E. 2013. Phytoplankton summer bloom dynamics in the Bahía Blanca estuary in relation to changing environmental conditions. *Continental Shelf Research* 52: 150–158.
- Hall L.W. & Anderson R.D. 1995. A Deterministic Ecological Risk Assessment for Copper in European Saltwater Environments. *Marine Pollution Bulletin* 38 (3):207-218.
- Hatje V., Birch G.F. & Hill D.M. 2001. Spatial and Temporal Variability of Particulate Trace Metals in Port Jackson Estuary, Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 53:63-77.
- Heffner M. 2003. Aportes de agua a la Ría de Bahía Blanca. Comité técnico Ejecutivo. Secretaria de Política Urbano Ambiental. Municipalidad de Bahía Blanca, Noviembre 2003.
- Hoffmeyer M.S. 2007. Mesozooplankton. En: Piccolo M.C. & Hoffmeyer M.S. (eds), *Ecosistema del Estuario de Bahía Blanca*. Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-CONICET) pp. 133-141.
- Hoffmeyer M.S., Pettigrosso R.E., Fulko K., Biancalana F., Fernández Severini M.D., Menéndez M.C., Berasategui A.A. & Diodato S.L. 2008. Informe Final. Enero-Diciembre 2007. Convenio específico MBB – UNS. “Programa de monitoreo de la calidad ambiental de la zona interior del estuario de Bahía Blanca”. Anexo III: Estudio del fitoplancton, micro, meso y macrozooplancton.
- Hoffmeyer M.S., Berasategui A.A., Beigt D., Piccolo M.C. 2009. Environmental regulation of the estuarine copepods *Acartia tonsa* and *Eurytemora americana* during coexistence period. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* 89:355–361
- Hook S.E. & Fisher N.S. 2002. Relating the reproductive toxicity of five ingested metals in calanoid copepods with sulfur affinity. *Marine Environmental Research* 53:161-174.
- Hsiao S.H., Fang T.H. & Hwang J.S. 2006. The trace metal bioconcentration in dominant copepod species off the northern Taiwan coast. *Crustacean* 79: 459–474.

- Hsiao S.H., Hwang J.S. & Fang T.H. 2010. The heterogeneity of the contents of trace metals in the dominant copepod species in the sea water around northern Taiwan. *Crustacean* 83:179–194.
- Hsiao S., Hwang J. & Fang T. 2011. Copepod species and their trace metal contents in coastal northern Taiwan. *Journal of Marine System* 88: 232–238.
- IARC. 1993. Beryllium, cadmium, mercury and exposures in the glass manufacturing industry. En: *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, Vol. 58. Lyon: International Agency for Research on Cancer, pp. 41–117.
- INTA (Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria). 2012. Informe agropecuario mensual. WWW page, <http://inta.gob.ar/>.
- Ip C.C.M., Li X.D., Zhang G., Wong C.S.C & Zhang W.L. 2005. Heavy metal and Pb isotopic compositions of aquatic organisms in the Pearl River Estuary, South China. *Environmental Pollution* 138:494-504.
- Jara Marini, M.E., Soto Jiménez M.F. & Paéz Osuna F. 2009. Trophic relationships and transference of cadmium, copper, lead and zinc in a subtropical coastal lagoon food web from SE Gulf of California. *Chemosphere* 77: 1366–1373.
- Kahle J. & Zauke G.P. 2003. Trace metals in Antarctic copepods from the Weddell Sea (Antarctica). *Chemosphere* 51:409-417.
- Kehrig H.A., Palermo E.F.A., Seixas T.G., Branco C.W.C., Moreira I. & Malm O. 2009. Trophic transfer of methylmercury and trace elements by tropical estuarine seston and plankton. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 85: 36–44.
- Kelderman P. & Osman A.A. 2007. Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands). *Water Research* 41: 4251– 4261.
- Kennish M.J. 1991. *Ecology of estuaries: Anthropogenic effects*. CRC Press, Boca Ratón, Florida, 512 pp.
- Kennish M.J. 1997. *Practical Handbook of estuarine and marine pollution*. CRC Press, Boca Ratón, Florida, 310 pp.
- Khalid R.A., Patrick W.H. & Gambrell R.P. 1978. Effect of Dissolved Oxygen on Chemical Transformations of Heavy Metals, Phosphorus, and Nitrogen in Estuarine Sediment. *Estuarine and Coastal Marine Science* 6:21-35.
- La Colla N.S. 2016. Bioacumulación de metales en peces marinos y su distribución en columna de agua, bajo diferentes gradientes en el estuario de Bahía Blanca. Tesis doctoral, Universidad Nacional del Sur. 228 pp.

- La Fontaine S., Quinn J.M., Nakamoto S.S., Page M.D. & Gohre V. 2002. Copper-dependent iron assimilation pathway in the model photosynthetic eukaryote *Chlamydomonas reinhardtii*. *Eukaryote Cell* 1:736–57.
- Lane E.S., Semeniuk D.M., Strzepek R.F., Cullen J.T. & Maldonado M.T. 2009. Effects of iron limitation on intracellular cadmium of cultured phytoplankton: implications for surface dissolved cadmium to phosphate ratios. *Marine Chemistry* 115:155–162.
- Lee B.G. & Fisher N.S. 1992. Decomposition and elemental release from zooplankton debris. *Marine Ecology Progress Series* 88:117-128.
- Lenz J. 2000. Introduction. En: Harris R.P., Wiebe P.H., Lenz J., Skjoldal H.R. & Huntley M. (eds) *ICES Zooplankton methodology manual*. Academic Press, London, UK. p 1-32.
- López Abbate M.C., Molinero J.C., Guinder V.A., Dutto M.S., Barría de Cao M.S., Ruiz Etcheverry L.A., Pettigrosso R.E., Carcedo M.C. & Hoffmeyer M.S. 2015. Microplankton dynamics under heavily anthropogenic pressure. The case of the Bahía Blanca estuary, southwestern Atlantic Ocean. *Marine Pollution Bulletin* 95: 305–314.
- López Abbate M.C., Barría de Cao M.S., Pettigrosso R.E., Guinder V.A., Dutto M.S., Berasategui A.A., Chazarreta C.J. & Hoffmeyer M.S. 2016. Seasonal changes in microzooplankton feeding behavior under varying eutrophication levels in the Bahía Blanca Estuary (SW Atlantic Ocean). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 481: 25–33.
- Ma Y., Qin Y., Zheng B., Zhang L. & Zhao Y. 2015. Seasonal variation of enrichment, accumulation and sources of heavy metals in suspended particulate matter and surface sediments in the Daliao river and Daliao river estuary, Northeast China. *Environmental Earth Sciences* 73: 5107–5117.
- Maldonado M.T. & Price, N.M. 1996. Influence of N substrate on Fe requirements of marine centric diatoms. *Marine Ecology Progress Series* 141: 161–172.
- Maldonado M.T, Allen AE, Chong JS, Lin K, Leus D. 2006. Copper-dependent iron transport in coastal and oceanic diatoms. *Limnology and Oceanography* 51:1729–43.
- Marcovecchio J.E., Lara R.J. & Gómez E. 1986. Total mercury in marine sediments near a sewage outfall. Relation with organic matter. *Environmental Technology Letters* 7:501-507.
- Marcovecchio J.E., Moreno V. & Pérez A. 1988a. Determination of heavy metal concentrations in biota of Bahía Blanca, Argentina. *Science of the Total Environment* 75: 181-190.
- Marcovecchio J.E., Moreno V. & Pérez A. 1988b. Total mercury levels in marine organisms of the Bahía Blanca estuarine trophic web. En: Seelinger U., de Lacerda L.D. &

- Patchineelam S.R. (eds.), *Metals in Coastal Environments of Latin America*. Springer-Verlag, Heidelberg, pp.122-129.
- Marcovecchio J.E., Moreno V. & Pérez A. 1988c. The sole, *Paralichthys* sp., as an indicator species for heavy metal pollution in the Bahía Blanca estuary, Argentina. *Science of the Total Environment* 75:191-199.
- Marcovecchio J.E., Moreno V. & Pérez A. 1991. Metal Accumulation in Tissues of Sharks from the Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Marine Environmental Research* 31:263-274.
- Marcovecchio J.E. 1994. Trace metal residues in tissues of two crustacean species from the Bahía Blanca estuary, Argentina. *Environmental Monitoring and Assessment* 29:65-73.
- Marcovecchio J.E., Botté, S.E., Fernández Severini, M.D. & Delucchi, F. 2010. Geochemical control of heavy metal concentrations and distribution within Bahía Blanca Estuary (Argentina). *Aquatic Geochemistry* 16: 251–266.
- Marsden I.D. & Rainbow P.S. 2004. Does the accumulation of trace metals in crustaceans affect their ecology—the amphipod example? *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 300: 373- 408.
- Marmioli N. & Maestri E. 2008. Health Implications of Trace Elements in the Environment and the Food Chain. En: Prasad M.N.V. (Ed.), *Trace elements as contaminants and nutrients*. New Jersey, pp. 23-53.
- Mathews T. & Fisher N. 2008. Evaluating the trophic transfer of cadmium, polonium, and methylmercury in an estuarine food chain. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27(5): 1093–1101.
- Miao A.J. & Wang W.X. 2006. Fulfilling iron requirements of a coastal diatom under different temperatures and irradiances. *Limnology and Oceanography* 51: 925–935.
- Millennium Ecosystem Assessment. 2005. *Ecosystems and Human Well-being: Wetlands and Water Synthesis*. World Resources Institute, Washington DC, USA, 68 pp.
- Monterroso P., Pato P., Pereira E., Vale C., Duarte A.C. 2003. Distribution and accumulation of metals (Cu, Cd, Zn and Pb) in sediments of a lagoon on the northwestern coast of Portugal. *Marine Pollution Bulletin* 46: 1200–1205.
- Montesarchio L. & Lizasoain W. 1981. Dinámica sedimentaria en la denominada ría de Bahía Blanca. *Instituto Argentino de Oceanografía Contribución Científica* 58: 1–202.
- Moore J.W. & Ramamoorthy S. 1984. *Heavy Metals in Natural Waters. Applied Monitoring and Impact Assessment*. Springer-Verlag, 278 pp.

- Moore C.M., Mills M.M., Arrigo K.R., Berman-Frank I., Bopp L., Boyd P.W., Galbraith E.D., Geider R.J., Guieu C., Jaccard S.L., Jickells T.D., La Roche J., Lenton T.M., Mahowald N.M., Marañón E., Marinov I., Moore J.K., Nakatsuka T., Oschlies A., Saito M.A., Thingstad T.F., Tsuda A. & Ulloa O. 2013. Processes and patterns of oceanic nutrient limitation. *Nature Geoscience* 6: 701–710.
- Morel F.M.M. & Price, N.M., 2003. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans. *Science* 300: 944–947.
- Navrátil T. & Minaøík L. 2002. Trace Elements and Contaminants, in Earth's System: History and Natural Variability. En: *Encyclopedia of Life Support Systems*. UNESCO, EOLSS Publishers, Oxford, UK.
- Negrin V.L., Botté S.E., Pralongo P.D., González Trilla G. & Marcovecchio J.E. 2016. Ecological processes and biogeochemical cycling in salt marshes: synthesis of studies in the Bahía Blanca estuary (Argentina). *Hydrobiologia* 774(1): 217–235.
- Nfon E., Cousins I.T., Järvinen O., Mukherjee A.B., Verta M. & Broman D. 2009. Trophodynamics of mercury and other trace elements in a pelagic food chain from the Baltic Sea. *Science of the Total Environment* 407: 6267–6274.
- Nguyen H.L., Leermakers M., Osán J., Török S. & Baeyens W. 2005. Heavy metals in Lake Balaton: water column, suspended matter, sediment and biota. *Science of the Total Environment* 340(1): 213-230.
- Perillo G.M.E. & Piccolo M.C. 1991. Tidal Response in the Bahía Blanca estuary, Argentina. *Journal of Coastal Research* 7(2):437-449.
- Perillo G.M.E., Piccolo M.C., Palma E.D., Pérez D.E. & Pierini J.O. 2007. Oceanografía Física. En: Piccolo M.C. & Hoffmeyer M.S. (eds.), *Ecosistema del Estuario de Bahía Blanca*. Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-CONICET), Bahía Blanca, Argentina, 61-67.
- Phillips D.J.H. & Rainbow P.S. 1988. Barnacles and mussels as biomonitors of trace elements: A comparative study. *Marine Ecology Progress Series* 49:83-93.
- Piccolo M.C. & Perillo G.M.E. 1990. Physical Characteristics of the Bahía Blanca Estuary (Argentina). *Estuarine, Coastal and shelf Science* 31:303-317.
- Piccolo M.C., Perillo, G.M.E. & Melo W.D. 2008. The Bahía Blanca estuary: An integrated overview of its geomorphology and dynamics. En: Neves R., Baretta J. & Mateus M. (eds.), *Perspectives on Integrated Coastal Zone Management in South America*. Lisbon, Portugal: IST, pp. 219–229.

- Piccolo M.C. 2008. Climatological features of the Bahía Blanca estuary. En: Neves R., Baretta J. & Mateus M. (eds.), Perspectives on Integrated Coastal Zone Management in South America. Lisbon, Portugal: IST, pp 231–239.
- Popovich C.A. & Marcovecchio J.E. 2008. Spatial and temporal variability of phytoplankton and environmental factors in a temperate estuary of South America (Atlantic Coast, Argentina). *Continental Shelf Research*, 28: 236–244.
- Pucci A.E., Freije R.H., Asteasuain R.O., Zavatti J.R. & Sericano J.L. 1980. Evaluación de la contaminación de las aguas y sedimentos de la Bahía Blanca. Informe Anual 1979. Instituto Argentino de Oceanografía, Contribución Científica N° 52, 90 pp.
- Pucci A.E., Freije R.H., Asteasuain R.O., Zavatti J.R. & Sericano J.L. 1981. Evaluación de la contaminación de las aguas y sedimentos de la Bahía Blanca. Informe Anual 1980. Instituto Argentino de Oceanografía, Contribución Científica N° 56, 69 pp.
- Pucci A.E. 1988. Heavy metals in water and sediments of the Blanca Bay, Argentina. En: Seeliger U., de Lacerda L.D. & Patchineelam (eds.), Metals in Coastal Environments of Latin America. Springer-Verlag, Heidelberg, pp. 9-15.
- Qiu Y.W. 2015. Bioaccumulation of heavy metals both in wild and mariculture food chains in Daya Bay, South China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 163:7-14
- Quigg A., Finkel Z.V., Irwin A.J., Rosenthal Y., Ho T.Y., Reinfelder J.R., Schofield O., Morel F.M.M. & Falkowski P.G. 2003. The evolutionary inheritance of elemental stoichiometry in marine phytoplankton. *Nature* 425: 291–294.
- Rainbow P.S. 2002. Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: Why and so what? *Environmental Pollution* 120:497-507.
- Reinfelder J.R. & Fisher N.S. 1991. The assimilation of elements ingested by marine copepods. *Science* 251:794-796.
- Richardson L.L., Aguilar C. & Neilson K.N. 1988. Manganese oxidation in pH and O₂ microenvironments produced by phytoplankton. *Limnology and Oceanography* 33(3): 352-363.
- Richardson J. 2008. In hot water: zooplankton and climate change. *ICES Journal of Marine Science* 65(3): 279–295.
- Rossi N. & Jamet J.L. 2008. In situ heavy metals (copper, lead and cadmium) in different plankton compartments and suspended particulate matter in two coupled Mediterranean coastal ecosystems (Toulon Bay, France). *Marine Pollution Bulletin* 56: 1862–1870.
- Ruangsomboon S. & Wongrat L. 2006. Bioaccumulation of cadmium in an experimental aquatic food chain involving phytoplankton (*Chlorella vulgaris*), zooplankton (*Moina*

- macrocopa*), and the predatory catfish *Clarias macrocephalus* × *C. gariepinus*. *Aquatic Toxicology* 78: 15–20.
- Salomons W. & Förstner U. 1984. *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 349 pp.
- Sardiña P. 2004. *Ecología trófica de estadios juveniles de los esciénidos dominantes en el estuario de Bahía Blanca. Pescadilla de red (Cynoscion guatucupa) y corvina rubia (Micropogonias furnieri)*. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, Argentina, 193 pp.
- Schminke H.K. 2007. Entomology for the copepodologist. *Journal of Plankton Research* 29: 149–162.
- Sholkovitz E.R. 1978. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing. *Earth and Planetary Science Letters* 41(1): 77-86.
- Shynu R., Purnachandra Rao V., Kessarkar P.M. & Rao T.G. 2012. Temporal and spatial variability of trace metals in suspended matter of the Mandovi estuary, central west coast of India. *Environmental Earth Science* 65:725–739.
- Sieburth J.M., Smetacek V. & Lenz J. 1978. Pelagic ecosystem structure: heterotrophic compartments of the plankton and their relationship to plankton size fractions. *Limnology and Oceanography* 23: 1256-1263.
- Simonetti P. 2012. *El ostrero pardo, Haematopus palliatus, en el Estuario de Bahía Blanca: Estudio de la biología reproductiva, uso del hábitat y el potencial condicionamiento ambiental como consecuencia del impacto antrópico*. Tesis doctoral, Universidad Nacional del Sur, 142 pp.
- Souza Machado A.A., Spencer K., Kloas W., Toffolon M. & Zarfl C. 2016. Review Metal fate and effects in estuaries: A review and conceptual model for better understanding of toxicity. *Science of the Total Environment* 541: 268–281.
- Spetter C.V., Popovich C.A., Arias A.H., Asteasuain R.O., Freije R.H. & Marcovecchio J.E. 2015. Role of nutrients in phytoplankton development during a winter diatombloom in a eutrophic south American estuary (Bahía Blanca, Argentina). *Journal of Coastal Research* 31: 76–87.
- Srichandan S., Panigrahy R.C., Baliarsingh S.K., Rao B.S., Pati P., Sahu B.K. & Sahu K.C. 2016. Distribution of trace metals in surface seawater and zooplankton of the Bay of Bengal, off Rushikulya estuary, East Coast of India. *Marine Pollution Bulletin* 111: 468–475.
- Strickland J.H.D. & Parsons T.R. 1968. *A practical handbook of seawater analysis*. En: Stevenson J.C. (ed.). *Fisheries Research Board of Canada, Ottawa, Bulletin 167*, 311 pp.
- Suja S., Kessarkar P.M., Fernandes L.L, Kurian S. & Tomer A. 2017. Spatial and temporal distribution of metals in suspended particulate matter of the Kali estuary, India. *Estuarine*,

- Coastal and Shelf Science 196: 10-21.
- Sunda W.G., Tester P.A. & Huntsman S.A. 1990. Toxicity of Trace Metals to *Acartiu tonsa* in the Elizabeth River and Southern Chesapeake Bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 30: 207-221.
- Sunda W.G. & Huntsman S.A. 2004. Relationships among photoperiod, carbon fixation, growth, chlorophyll a, and cellular iron and zinc in a coastal diatom. *Limnology and Oceanography* 49: 1742–1753.
- Sutherland R.A. 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology* 39 (6): 611-627.
- Tao Y., Yuan Z., Xiaona H. & Wei M. 2012. Distribution and bioaccumulation of heavy metals in aquatic organisms of different trophic levels and potential health risk assessment from Taihu lake, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 81: 55–64.
- Turner A. & Millward G.E. 2002. Suspended Particles: Their Role in Estuarine Biogeochemical Cycles. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 55:857-883.
- Turner A., Le Roux S.M. & Millward G.E. 2008. Adsorption of cadmium to iron and manganese oxides during estuarine mixing. *Marine Chemistry* 108: 77–84.
- Twining B.S. & Baines S.B. 2013. The Trace Metal Composition of Marine Phytoplankton. *Annual Review of Marine Science* 5: 191-215.
- Twining B.S., Rauschenberg S., Morton P.L., Vogt S., 2015. Metal contents of phytoplankton and labile particulate material in the North Atlantic Ocean. *Progress in Oceanography* 137: 261-283.
- Valenta P., Duursma E.K., Merks A.G.A., Rutzel H. & Nurnberg, H.W. 1986. Distribution of Cd, Pb and Cu between the dissolved and particulate phase in the eastern Scheldt and western Scheldt estuaries. *Science of the Total Environment* 53: 41-76.
- Villa N. & Pucci A.E. 1985. Distribution of Iron and Manganese in the Blanca Bay, Argentina. *Marine Pollution Bulletin* 16 (9): 369-371.
- Villa N. & Pucci A.E. 1987. Seasonal and Spatial Distribution of Copper, Cadmium and Zinc in the Seawater of Blanca Bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 25:67-80.
- Villa N. 1988. Spatial Distribution of Heavy Metals in Seawater and Sediments from Coastal Areas of the Southeastern Buenos Aires Province, Argentina. En: Seeliger U., de Lacerda L.D. & Patchineelam (eds.), *Metals in Coastal Environments of Latin America*. Springer-Verlag, Heidelberg, pp. 33-44.

- Wang W.X., Reinfelder J.R., Lee B.G. & Fisher N.S. 1996. Assimilation and regeneration of trace elements by marine copepods *Limnology and Oceanography* 41(1): 70-81.
- Wang W.X. 2002. Interactions of trace metals and different marine food chains. *Marine Ecology Progress Series* 243:295-309.
- Whitfield M. 2001. Interactions between phytoplankton and trace metals in the ocean. *Advances In Marine Biology* 41: 1–128.
- Wolfe S.F., Grzebyk D., Schofield O. & Falkowski P.G. 2005. The role and evolution of superoxide dismutases in algae. *Journal of Phycology* 41:453–65.
- Xu Y. & Wang W.X. 2001. Individual responses of trace-element assimilation and physiological turnover by the marine copepod *Calanus sinicus* to changes in food quantity. *Marine Ecology Progress Series* 218: 227-238.
- Xu Y., Wang W.X. & Hsieh D.P.H. 2001. Influences of metal concentration in phytoplankton and seawater on metal assimilation and elimination in marine copepods. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20(5):1067-1077.
- Zauke G.P. & Schmalenbach I. 2006. Heavy metals in zooplankton and decapod crustaceans from the Barents Sea. *Science of the Total Environment* 359:283-294.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por otorgarme la beca para realizar mi Doctorado.

Al Instituto Argentino de Oceanografía (IADO) y al Departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia por brindarme el lugar de trabajo y los medios necesarios para realizar mi trabajo.

A la Agencia Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por brindar el apoyo económico a través de la financiación de los proyectos PICT 910, 2031 y 2796.

A mis directores Jorge Marcovecchio y Melisa Fernández Severini por confiar en mí por abrirme tantas puertas y por permitirme formar parte del equipo de trabajo del Laboratorio de Química Marina del IADO. Jorge, gracias por tu apoyo constante, tu tranquilidad y por transmitir tu valiosa sabiduría. Meli, gracias, por acompañarme, contenerme y enseñarme mucho más que la metodología de trabajo, y sobre todo, por tu infinita bondad.

A Florencia Biancalana por permitirme participar en su proyecto, por su generosidad y las charlas y campañas compartidas.

A TODAS las personas que forman o han formado parte del Laboratorio de Química Marina, por la cooperación y la ayuda desinteresada, por las charlas, las campañas, los cursos, los congresos y otros tantos eventos compartidos, y principalmente por generar un ambiente laboral realmente bueno.

A Fabián García, por los mates interminables, los debates siempre enriquecedores y la ayuda permanente.

A Carla Spetter, Javier Arlenghi, Matias Tartara y Eleonora Fernández por ayudarme con los muestreos y brindarme los datos de clorofila-*a* y MOP.

Al personal encargado de las embarcaciones institucionales: Enio Redondo, Alberto Conte y Juan Carlos Albrizio por toda su ayuda en las campañas.

A Walter Melo por hacerme el mapa del Área de estudio.

A Valdemar Delhey por la paciencia y la ayuda con el análisis de datos.

A todo mis compañeros becarios, por todos los mates, las tortas y las cervezas, y por generar un clima de trabajo (o extra- trabajo) siempre agradable y contenedor.

A TODOS mis amigos por las experiencias y las emociones compartidas y por alegrarme tanto la vida.

A mis padres y a mi hermano por el amor incondicional.

Al resto de mi familia, enorme y hermosa, por acompañarme en cada paso que doy.

A la Universidad, PÚBLICA y GRATUITA.