



Universidad Nacional del Sur

TESIS DE DOCTOR EN BIOLOGÍA

BIOACUMULACIÓN DE METALES EN PECES MARINOS Y SU
DISTRIBUCIÓN EN COLUMNA DE AGUA, BAJO DIFERENTES
GRADIENTES EN EL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA

NOELIA SOLEDAD LA COLLA

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2016

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 13 de septiembre de 2011 y el 6 de julio de 2015, bajo la dirección de la Dra. Sandra E. Botté (IADO-CONICET/UNS) y la co-dirección del Dr. Jorge E. Marcovecchio (IADO-CONICET/UNS).

Bioq. Noelia Soledad La Colla

6 de Julio de 2015

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 (.....)

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 mis **directores de tesis**, Sandra Botté y Jorge Marcovecchio. Jorge, gracias por tu buena predisposición y ayuda ante cualquier consulta y por saber transmitir tranquilidad ante diversas situaciones de incertidumbre. Sandra, por guiarme en este recorrido que fue el doctorado, por la paciencia, las charlas, los consejos, por todo el esfuerzo hecho para que esta tesis se pueda realizar, por los mails a las 3 a.m., por transmitir esa gran dedicación y por confiar en mi.

A todo el **personal del IADO** por su permanente disposición y colaboración en los diferentes requerimientos, especialmente a Carlitos, Vasquito, Cacho, Graciela y Alicia. A Enio, Beto y Juan por su buena predisposición para obtener, e incluso guardar algunas veces, las muestras que necesitaba para la tesis.

A los integrantes del **Área de Oceanografía Química del IADO**, por los mates, las consultas de laboratorio, la ayuda desinteresada y las amenas charlas de laboratorio compartidas. A **Pitu** por su amistad, por avanzar y trastabillar juntas durante estos cinco años de beca, por ser mi compañera de aventuras en materias, cursos, dentro y fuera del IADO y por los incontables mates y charlas. A **Fabián**, por ser un gran compañero de salidas de muestreo, por ayudarme siempre con el uso de los equipos de laboratorio y por las charlas sobre la vida. A **Nedda**, por toda su ayuda al principio de esta tesis en la técnica de aguas, dándome todos los tips justos para cuando las cosas no salían. A **Vane, Anita, Ana y Gaby** por los muestreos compartidos, por la buena onda de siempre y por el tiempo compartido en el laboratorio.

A todos los que estan diariamente en la **biblioteca**, por los mates compartidos, por toda la información y experiencias compartidas. Por amenizar las semanas con los tan ansiados miércoles dulce y los after office. A **Ceci, Javi, Eleo y Cele** por compartir charlas de escritorio, dudas de R, mates y largas horas sentados.

A mis **amigos** Mari, Pame, Glen, Gise, Euge, Costi, Carmen, María, Lu, Pitu, Maga, Belén S., Vane, Belén O., Diego, Juan, Ale, por acompañarme en este tiempo y siempre estar pendiente del doctorado aún sin entender del todo.

A mi **familia**, porque sin ellos no sería hoy quien soy y por brindarme la oportunidad de seguir estudiando. Por estar siempre pendientes de mi y mis avances, por estar predispuestos a ayudarme, especialmente cuando tenía muestreos. Gracias familia!

A **Eze**, por estar SIEMPRE, por ser paciente, alentarme, escucharme, por calmarme y ayudarme a sobreponerme a las dificultades, por amarme y ser fundamental en el desarrollo de esta tesis.

RESUMEN

Los estuarios son reconocidos como ambientes costeros únicos, dinámicos y de gran importancia económica. Cumplen un rol fundamental en el transporte de los metales desde los ambientes terrestres al mar abierto, en donde estos metales son transformados, sedimentados, interactúan con la biota e influyen en el ecosistema marino costero. Estos elementos son de particular interés debido a su no biodegradabilidad y a su reciclado biogeoquímico. La movilidad y partición de los mismos en la columna de agua, se encuentra afectado por procesos geoquímicos y biológicos.

Al evaluar la condición de los ecosistemas marinos bajo impacto antrópico y expuestos a concentraciones variables de metales, es fundamental considerar la asociación existente entre los niveles de metales encontrados en los compartimientos abióticos del ambiente acuático y la concentración de los mismos en algún compartimiento biótico que tenga utilidad como bioindicador. El estudio de metales en los organismos acuáticos, y en particular en peces, presenta ventajas ya que estos sólo acumulan elementos en su forma biodisponible y potencialmente más tóxica.

El estuario de Bahía Blanca es un ambiente costero localizado en la costa bonaerense Argentina, siendo un sistema mesomareal caracterizado por aguas turbias y eutróficas. Tiene una gran importancia biológica y económica debido a la presencia de importantes industrias, ciudades y complejos portuarios que se encuentran en continuo desarrollo.

En el presente trabajo se delineó la dinámica espacio-temporal de los metales: cadmio, cobre, cromo, hierro, manganeso, mercurio, níquel, plomo y zinc en el estuario, evaluando sus concentraciones en la fracción disuelta y particulada de la columna de agua del estuario, conjuntamente con los parámetros fisicoquímicos que influyen en la distribución de los metales. Se evaluó la transferencia de los metales desde los compartimientos abióticos de zonas intermareales y submareales costeras hacia el compartimiento biótico seleccionado.

Se estudió la concentración y distribución de los metales en branquias, hígado y músculo de seis especies ictícolas de importancia comercial: *Brevoortia aurea*, *Odontesthes argentinensis*, *Micropogonias furnieri*, *Cynoscion guatucupa*, *Mustelus schmitti* y *Paralichthys orbignyanus*. Se analizó la dinámica de acumulación de cada uno de los metales según la especie y tejido, y se evaluaron posibles procesos de bioacumulación y la utilidad de estas especies como bioindicadoras.

Considerando los resultados obtenidos, los niveles de metales Cr, Cu y Hg en la fracción disuelta se destacaron como aquellos que superaron, en algunas mediciones, los límites máximos establecidos por normas de calidad ambiental internacional, y se observó que variables fisicoquímicas como el pH y la salinidad influyeron en la partición de estos metales entre las fracciones de la columna de agua. No se encontraron diferencias estadísticas significativas en la distribución espacial de los metales, aunque algunos de ellos mostraron tendencias hacia niveles más altos en la zona más externa evaluada del estuario.

Desde el punto de vista biológico, *C. guatucupa* se presentó como una de las especies con capacidad bioindicadora y de bioacumulación, destacándose la importancia de los adultos en la acumulación de Cu y Zn a nivel de tejido hepático. *O. argentinensis* y *P. orbignyanus*, por ser residentes permanentes del estuario de Bahía Blanca, se destacaron por reflejar de manera más fidedigna lo que ocurre en las aguas estuariales. *O. argentinensis* se destacó en la acumulación de Zn hepático y en la relación de bioacumulación establecida entre el tejido muscular y Hg. *P. orbignyanus* registró niveles, en general, superiores de metales en branquias, con máximos de Cu.

ABSTRACT

Estuaries are recognized as unique, dynamic and economically important coastal environments. They play a key role in the transport of metals from terrestrial environments to the open sea, where these metals are transformed, dissolved or settled, interacting with the biota and influencing the coastal marine ecosystem. Metals are of particular interest due to their non-biodegradability and biogeochemical recycling. Mobility and partition of metals within the water column is affected by both geochemical and biological processes.

To assess the condition of marine ecosystems under anthropogenic influences and exposed to varying concentrations of metals, it is essential to consider the association between levels of metals found in the abiotic compartments of the aquatic environment and their concentration in a biotic compartment that is able to be used as a bioindicator. The study of metals in aquatic organisms, especially in fishes, has advantages as these organisms only accumulate elements in the bioavailable and, potentially, more toxic forms.

The estuary of Bahía Blanca is a coastal environment located in Argentina, and is a mesotidal system characterized by turbid and eutrophic waters. It has biological and economic importance due to the presence of important industries, cities and port complexes that are in continuous development.

The spatio-temporal dynamics were drawn by studying metal concentrations in the dissolved and particulate fraction of the subsurface waters of the estuary, together with the physicochemical parameters that influence their distribution in water fractions. Finally, transference of metals from the abiotic compartments of subtidal and intertidal coastal zones to the selected biotic compartment was studied.

In this work the presence, concentration and distribution of the metals: cadmium, copper, chromium, iron, mercury, manganese, nickel, lead and zinc in the gills, liver and muscle tissues of six commercially important fish species were evaluated. The present thesis aim at studying the accumulation dynamics of each metal in the different tissues and species of analyses (*Brevoortia aurea*, *Odontesthes argentinensis*, *Micropogonias furnieri*, *Cynoscion guatucupa*, *Mustelus schmitti* and *Paralichthys orbignyanus*). Bioaccumulation processes as well as the usefulness of the species as bioindicators were estimated.

Considering the results, Cr, Cu and Hg concentrations in the dissolved fraction were highlighted as those that, in some cases, exceeded the maximum levels established by international environmental quality guidelines for dissolved metal levels in the estuary. Salinity and pH were physicochemical variables that influenced the partition of these metals between the fractions of the water column. No significant differences in the spatial distribution of metals were found, although some trends towards higher levels in the outermost zone evaluated were found.

From a biological standpoint, *C. guatucupa* was presented as one of the main species with the ability to accumulate metals, highlighting the importance of the adults in Cu and Zn liver accumulation. *O. argentinensis* and *P. orbignyanus* were useful for estimate, in a more accurately way, metal levels in the Bahía Blanca estuary since they are permanent inhabitants. *O. argentinensis* showed the highest Zn concentrations in liver tissues and a positive bioaccumulation relationship between muscle tissues and Hg. *P. orbignyanus* registered the highest metal levels in gills, especially for Cu.

Certifico que fueron incluidos los cambios y correcciones sugeridas por los jurados.

Firma del Director

ÍNDICE

| | |
|--|------------------|
| PREFACIO | I |
| AGRADECIMIENTOS | III |
| RESUMEN | V |
| ABSTRACT | VII |
| | |
| CAPÍTULO 1-INTRODUCCIÓN GENERAL..... | 1 |
| <i>Parte I: Marco teórico</i> | <i>1</i> |
| <i>Ambientes costeros y metales</i> | <i>1</i> |
| <i>Bioindicadores de concentración de metales en ambientes marinos</i> | <i>4</i> |
| <i>Hipótesis y Objetivos.....</i> | <i>8</i> |
| <i>Hipótesis.....</i> | <i>8</i> |
| <i>Objetivos generales.....</i> | <i>8</i> |
| <i>Objetivos específicos.....</i> | <i>9</i> |
| <i>Parte II: Área de estudio.....</i> | <i>10</i> |
| <i>Estuario de Bahía Blanca</i> | <i>10</i> |
| <i>Descripción general.....</i> | <i>10</i> |
| <i>Aportes antrópicos.....</i> | <i>15</i> |
| <i>Biota.....</i> | <i>16</i> |
| <i>Sitios de muestreo</i> | <i>17</i> |
| | |
| CAPÍTULO 2-MATERIALES Y MÉTODOS | 20 |
| <i>Diseño de la Investigación</i> | <i>20</i> |
| <i>Diseño de la toma de muestras.....</i> | <i>21</i> |
| <i>Toma de muestras.....</i> | <i>21</i> |
| <i>Protocolos de laboratorio y determinación de analitos</i> | <i>22</i> |
| <i>Acondicionamiento del material de laboratorio.....</i> | <i>22</i> |
| <i>Tejido de especies ictícolas.....</i> | <i>23</i> |
| <i>Determinación de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn</i> | <i>24</i> |
| <i>Determinación de Hg.....</i> | <i>26</i> |

| | |
|---|-----------|
| <i>Agua subsuperficial</i> | 27 |
| <i>Determinación de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn</i> | 27 |
| <i>Determinación de Hg</i> | 31 |
| <i>Límites de detección y calidad analítica de datos</i> | 32 |
| <i>Análisis de los datos obtenidos</i> | 34 |
| | |
| CAPÍTULO 3-DINÁMICA DE METALES DISUELTOS Y PARTICULADOS EN UN ESTUARIO CON IMPACTO ANTRÓPICO | 36 |
| <i>Introducción</i> | 36 |
| <i>Materiales y métodos</i> | 37 |
| <i>Resultados</i> | 38 |
| <i>Agua subsuperficial</i> | 38 |
| <i>Fracción disuelta</i> | 38 |
| <i>Fracción particulada</i> | 44 |
| <i>Partición de los metales en el agua subsuperficial</i> | 50 |
| <i>Parámetros fisicoquímicos</i> | 52 |
| <i>Correlaciones entre los parámetros fisicoquímicos y los metales en el agua subsuperficial</i> | 56 |
| <i>Discusión</i> | 60 |
| <i>Fracción disuelta y particulada</i> | 60 |
| <i>Coefficientes de partición de los metales</i> | 74 |
| <i>Parámetros fisicoquímicos</i> | 75 |
| | |
| CAPÍTULO 4-EVALUACIÓN DE LA BIODISPONIBILIDAD DE METALES MEDIANTE EL USO DE ESPECIES ICTÍCOLAS | 78 |
| <i>Introducción</i> | 78 |
| <i>Descripción de las especies analizadas del estuario de Bahía Blanca</i> | 81 |
| <i>Materiales y métodos</i> | 88 |
| <i>Resultados</i> | 90 |
| <i>Distribución de tallas y concentraciones promedio</i> | 90 |
| <i>Concentración de metales para cada especie ictícola</i> | 96 |
| <i>Correlaciones entre los metales para cada especie ictícola</i> | 134 |
| <i>Acumulación de metales en cada especie ictícola en relación con la talla</i> | 144 |
| <i>Comparaciones entre especies según la concentración de metales, diferenciando tejido y periodo de muestreo analizado</i> | 156 |

| | |
|--|------------|
| <i>Concentración diferencial de metales en los tejidos ictícolas</i> | 164 |
| <i>Relaciones de bioconcentración</i> | 167 |
| <i>Discusión</i> | 177 |
| <i>Relaciones de concentración de metales con la talla para las diferentes especies ictícolas</i> | 177 |
| <i>Concentración diferencial de metales en los diferentes tejidos ictícolas</i> | 185 |
| <i>Concentraciones máximas de metales en músculo de peces para consumo</i> | 189 |
| <i>Evaluación de cocientes de riesgo objetivos</i> | 191 |
| <i>Evaluación de las relaciones entre matrices</i> | 197 |
| | |
| CAPÍTULO 5-CONSIDERACIONES FINALES | 200 |
| | |
| <i>Conclusiones generales</i> | 200 |
| <i>Futuras líneas de investigación</i> | 204 |
| | |
| | |
| REFERENCIAS | 207 |

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

Parte I: Marco teórico

Ambientes costeros y metales

Una gran proporción de países con espacios costeros posee un alto porcentaje de su población (80-100%) viviendo en los primeros 100 kilómetros que rodean las costas (Martínez *et al.*, 2007). Dentro de los ambientes costeros, los **estuarios** se reconocen como sistemas dinámicos, únicos y de gran importancia económica. En esta tesis se usará la definición de **estuario** propuesta por Perillo (1995) que lo describe como “*un cuerpo de agua costero semi-cerrado que se extiende hasta el límite efectivo de la influencia de la marea, dentro del cual el agua salada que entra de una o más conexiones libres con el mar abierto, o cualquier otro cuerpo de agua costero salino, es diluido significativamente con el agua dulce derivado del drenaje terrestre, y puede sustentar especies biológicas eurihalinas durante parte o la totalidad de su ciclo de vida*”.

Los **estuarios** son considerados ambientes que actúan como filtros para la gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos que son transportados por ríos, arroyos, drenaje subterráneo y efluentes desde los sistemas terrestres (Duarte y Caçador, 2012; Fu *et al.*, 2013) hacia el mar abierto. Entre estas sustancias, algunos elementos son de particular interés debido a su persistencia en el medioambiente, su reciclado biogeoquímico y el riesgo que constituyen para los seres vivos. Este es el caso de los elementos metálicos que muchos autores sugieren en definir como “**metales pesados**”. Este término es usualmente utilizado para describir elementos como el Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, entre otros.

“**Metal pesado**” es un término colectivo que ha recibido muchas definiciones a lo largo del tiempo, basadas en diferentes criterios tales como: **-densidad** (ej.: mayor a 4 g/cm³, o igual a 5 g/cm³, entre otros), **-número atómico** (ej.: los que tienen número mayor a 20), **-peso atómico** (aquellos metales con un peso atómico alto, ó con una alta masa atómica, y que incluye particularmente a los metales de transición, que son tóxicos y no pueden ser procesados por los organismos vivos), **-criterios basados en las propiedades químicas o la toxicidad** (Botté *et al.*, 2013). Duffus (2002) en su artículo concluye que “*El término ‘metal pesado’ nunca se ha definido por ninguna autoridad tal como la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada)*”, existiendo gran confusión debido al “*número tan amplio de definiciones aportadas por los distintos autores*”.

Autores que cuestionaban el término “**metal pesado**” como Madrid (2010), propusieron la sustitución del mismo por una **clasificación “biológica y químicamente significativa”** de los iones metálicos, utilizando el Concepto de Lewis (1923) de ácido/base. La mejor manera de describir los elementos en un estudio podría ser entonces enumerar todos los elementos involucrados. Si los elementos incluidos fuesen muchos podría utilizarse un término general, pero una definición cuidadosa de lo que se entiende por el término elegido debería ser dado (Hodson, 2004). El término **metal** será el empleado durante toda la tesis para referirse a los elementos **Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn**.

Los **metales** se encuentran naturalmente en rocas, minerales, aerosoles presentes en la atmósfera y en el agua. Entre ellos, los **ecosistemas marinos** tienen un rango de concentraciones normales o *background* de estos elementos en sedimento y agua. Aunque en muchos casos la presencia de metales en estos ambientes tiene un origen natural, su exceso suele estar relacionado con el aumento de los residuos generados por las distintas actividades desarrolladas por el hombre. Así, una amplia variedad de metales pueden ser incorporados a través de descargas de ríos, de aguas residuales urbanas (tratadas o no), de aguas provenientes de actividades industriales (Azimi *et al.*, 2005) y/o originadas a partir de actividades agrícolas (Waeles *et al.*, 2007).

La **carga antrópica** genera una presión sobre estos ecosistemas a través de la conversión del hábitat, la infraestructura necesaria para la manufacturación, transporte, procesos energéticos, disposición de productos de desecho, entre otros (Martínez *et al.*, 2007). Por lo tanto, **los estuarios juegan un rol fundamental** en la transferencia de sustancias potencialmente contaminantes al mar abierto, donde estos elementos son transformados, transportados hacia la fracción disuelta o depositados (Lim *et al.*, 2012), interactuando con la biota e influenciando el desarrollo humano en la costa.

En los estuarios, el **transporte y destino de los metales** es controlado por un balance entre los mecanismos que afectan su movilidad y que permiten un intercambio de solutos entre el sedimento y la columna de agua. Estos mecanismos incluyen procesos de difusión molecular, perturbaciones físicas (turbulencia, procesos de surgencia), perturbaciones biológicas (biodifusión, remineralización) (Jiann *et al.*, 2009), advección y co-precipitación (Stumm y Morgan, 1996). La **movilidad de los metales** es también dependiente de varios factores, como pH, salinidad, condiciones redox, resuspensión de sedimentos (debido a la acción de la marea, vientos), floculación, coagulación de material coloidal y material particulado en suspensión (Oursel *et al.*, 2014; Zwolsman y Van Eck, 1999). Eventos tales como tormentas, el tráfico marítimo o dragados también pueden generar resuspensión de sedimentos que posiblemente lleven a una liberación de metales desde los sedimentos hacia la columna de agua (Je *et al.*, 2007).

Una gran proporción de metales se deposita e incorpora al **sedimento** junto con la **materia orgánica, óxidos de Fe/Mn, sulfuros y arcillas** (Wang y Chen, 2000). Mayoritariamente, los sedimentos actúan como un sumidero final de los metales que ingresan al ambiente marino, debido a la precipitación de los metales como sólidos, a su adsorción a partículas suspendidas y a la deposición de estas partículas como sedimento (Atkinson *et al.*, 2007; Gavriil y Angelidis, 2005). Pero estos metales no pueden ser retenidos permanentemente; así, aún cuando las concentraciones de metales disueltos en el agua subsuperficial suelen ser bajas, **algunos metales asociados al sedimento se liberan al cuerpo de agua** a través de procesos de remobilización (Ruilian *et al.*, 2008).

De acuerdo a las **propiedades bioquímicas** de los **metales**, estos también son requeridos por los **organismos vivos** en pequeñas pero críticas concentraciones para un crecimiento normal y saludable (metales esenciales), aunque su excesiva concentración puede generar toxicidad (Merciai *et al.*, 2014). La concentración de metales que se encuentran disponibles para ser incorporados por organismos vivos se determina según la solubilización y liberación de estos desde las fracciones sedimentarias y particulada. Entre estos metales, se incluye al **Cu, Cr, Fe, Mn y Zn** como **metales esenciales** exclusivamente para animales. La mayoría de esos elementos son requeridos por ser parte de enzimas y otras proteínas usadas en caminos metabólicos fundamentales. Los elementos que no tienen una función bioquímica conocida se llaman **elementos no esenciales**, e incluyen entre otros al **Hg y Pb**, los cuales pueden causar toxicidad aún a muy bajas concentraciones.

Bioindicadores de concentración de metales en ambientes marinos

Al evaluar la condición de los ecosistemas marinos expuestos a compuestos potencialmente tóxicos es fundamental considerar la asociación existente entre los niveles encontrados en el ambiente acuático con la concentración de **metales en organismos acuáticos del mismo ecosistema**. Debido a los efectos deletéreos que pueden generar los metales sobre estos ambientes es necesario monitorear su acumulación en especies estratégicas (biomonitoreo).

La **bioconcentración** es el proceso por el cual cualquier especie química es acumulada en forma continua en la biota desde el ambiente que la rodea, y presenta una concentración mayor en el organismo que en el ambiente circundante (Fang *et al.*, 2006). La **bioacumulación** se refiere específicamente al aumento de la concentración de cualquier especie química en el organismo como consecuencia de la exposición prolongada y continua, y se manifiesta por ejemplo como el aumento de los niveles de la especie química asociado al aumento de la edad del individuo. Una **diferencia importante entre estos los términos bioconcentración y bioacumulación**, que

suelen considerarse sinónimos, es que la bioacumulación tiene en cuenta lo incorporado a través de la dieta, es decir la exposición oral dada por la ingesta de alimentos. La **biomagnificación** es la transferencia de esas sustancias químicas bioacumuladas a través de la dieta a un nivel trófico superior (Barwick y Maher, 2003).

La **bioacumulación y bioconcentración** son normalmente buenos indicadores integrados de la exposición a químicos por parte de organismos en un ecosistema impactado (Luoma y Rainbow, 2005). Estos procesos también dependen de factores abióticos y bióticos tales como: propiedades fisicoquímicas del agua (temperatura, pH, salinidad, dureza) y del elemento (compuestos orgánicos o inorgánicos); y características como edad, tamaño y hábitat de alimentación de los organismos (Çoğun *et al.*, 2006; Rajotte *et al.*, 2003; Shinn *et al.*, 2009). En **organismos acuáticos** los efectos de los metales deben ser evaluados no solo según las concentraciones de los mismos en el medio, sino que se debe incorporar un amplio rango de factores que influyen en los organismos, incluida la disponibilidad de los elementos para ser incorporados a partir de la fracción de agua disuelta (**biodisponibilidad del metal**) y las vulnerabilidades propias de cada organismo y especie (Peakall y Burger, 2003). En **ambientes acuáticos**, los metales se encuentran en diversas formas, tales como **iones hidratados libres, acomplejados con ligandos naturales o adsorbidos a superficies particuladas y coloides** (Slaveykova y Wilkinson, 2005). La **biodisponibilidad** se suele relacionar con la concentración del ion metal libre, debido a que son los metales libres los que frecuentemente tienen la habilidad de incorporarse en los organismos y una vez dentro de los organismos, en sus tejidos (Peakall y Burger, 2003).

Las **características** que permiten validar el uso de un organismo como **bioindicador** de su ambiente son: (1) Ser capaz de incorporar grandes concentraciones del compuesto contaminante sin daño mortal. (2) Ser abundante y con una amplia distribución, que permita la toma de numerosas muestras y comparaciones. (3) Debe tener un tiempo de vida media suficientemente largo como para llevar a cabo estudios comparativos respecto de diferentes edades. (4) Debe ser de fácil captura y transporte al laboratorio. (5) Debe tener un rol importante en la cadena trófica (Zhou *et al.*, 2003).

Los **peces** presentes en los estuarios son reconocidos como **herramientas eficientes** para evaluar impactos antrópicos en los ecosistemas marinos (Borja *et al.*, 2004; Breine *et al.*, 2007; Harrison y Whitfield, 2006; Whitfield y Elliott, 2002). Las **ventajas** específicas de utilizar peces incluyen: su longevidad y absorción de variedad de sustancias en el tiempo; el fácil muestreo; el ser una fuente importante de alimento para la población humana (Abdel-Baki *et al.*, 2013); la amplia dispersión y gran movilidad de muchas especies (Karadede-Akin y Unlu, 2007).

La **acumulación específica de metales** en los diferentes tejidos de las especies ictícolas fue propuesta como un indicador clave en la exposición crónica (Bergman y Dorward-King, 1997). En los peces, la bioacumulación de metales es largamente atribuida a las diferencias en los períodos de incorporación y depuración de varios metales (Tawari-Fufeyin y Ekaye, 2007). Las vías mediante las cuales los peces absorben los metales incluye la **ingestión de alimento** (Clearwater *et al.*, 2000), que puede potencialmente llevar a una biomagnificación e incremento de las sustancias en la cadena trófica. Otras vías de entrada para los metales son la **ingestión de material particulado en suspensión del agua, el intercambio iónico de metales disueltos a través de las membranas lipofílicas** (*e.g.* las branquias) y la **adsorción a través de la superficie corporal**. Así, los metales son absorbidos y transportados hacia los órganos para su acumulación o para su metabolismo y excreción.

Los cambios en los **procesos de absorción y acumulación de metales en peces** pueden deberse al tipo de elemento analizado, al tejido seleccionado, sexo, peso, edad, hábitos alimenticios y a las características del organismo en particular y las características ecológicas (Mohammadi *et al.*, 2011). Factores tal como la estacionalidad y las características fisicoquímicas del agua pueden tener un rol en la acumulación de metales en peces. Como resultado de los mecanismos de absorción del metal, su regulación, depósito y excreción, los tejidos difieren, además, en las proporciones de **bioacumulación** (Jaric *et al.*, 2011).

Las **branquias** son la principal ruta de ingreso de contaminantes desde la fracción acuosa, respondiendo antes que el hígado y el riñón a la exposición a contaminantes (Pereira *et al.*, 2010). El **tejido hepático** es de primordial importancia por ser un órgano blanco para los metales en general debido a su capacidad concentradora, y tiene especial importancia para los metales no esenciales. El **músculo axial**, es normalmente monitoreado por ser la sección de importancia para consumo humano (Marcovecchio *et al.*, 1991; Pourang, 1995). En la Figura 1.1 se diagraman los principales intercambios de los metales en ambientes acuáticos.

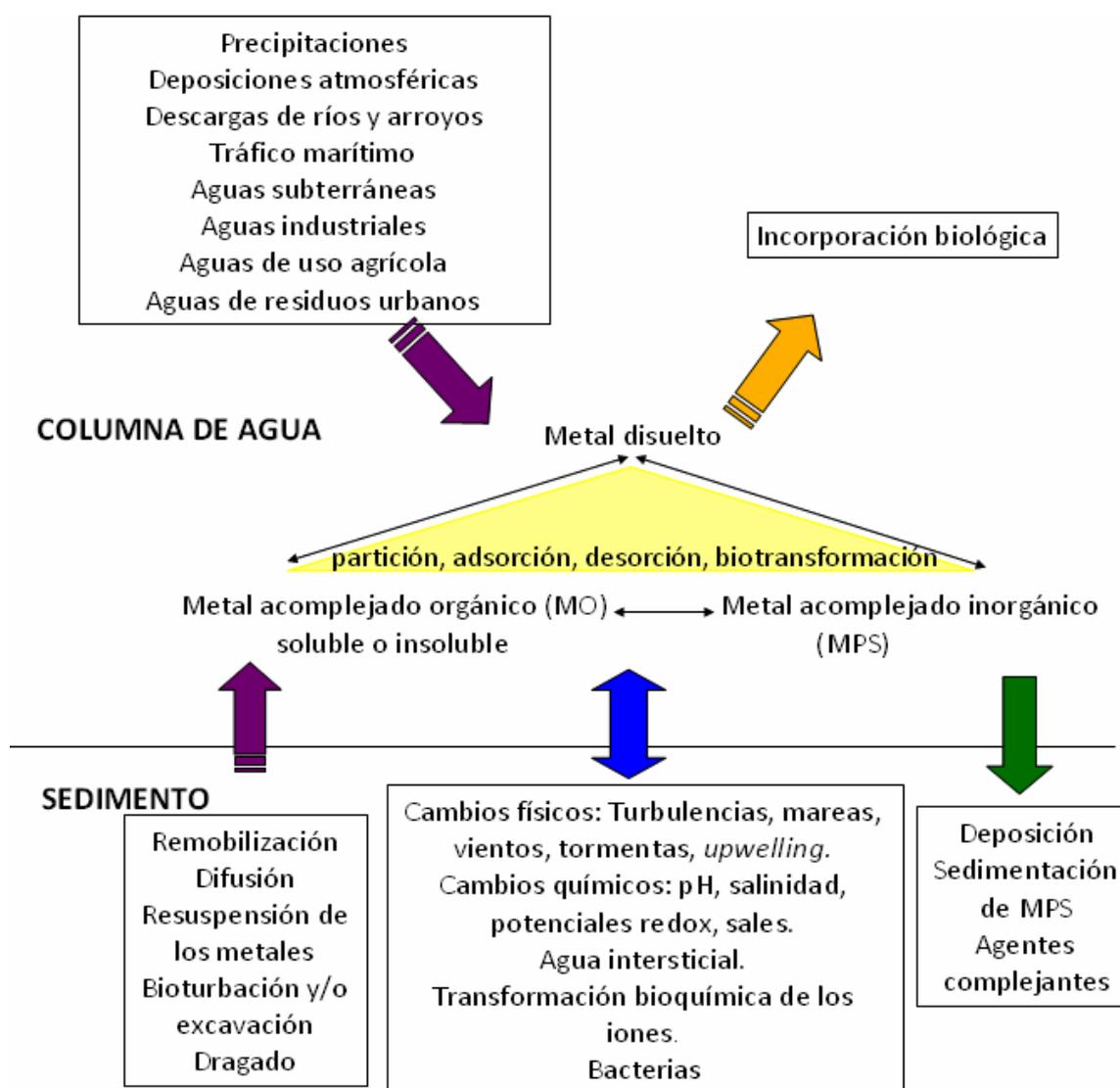


Figura 1.1. Procesos de intercambio e interacción que sufren los metales en la fracción sedimentaria y acuosa dentro del ambiente acuático. Se presentan también las vías de entrada y salida de metales en el ambiente. MO: materia orgánica; MPS: material particulado en suspensión.

Hipótesis y Objetivos

El presente proyecto de investigación tuvo por finalidad determinar la concentración de varios metales en tejidos de **especies ictícolas del estuario de Bahía Blanca (EBB)** y evaluar su utilidad como indicadores del potencial riesgo en el ambiente, así como para la salud humana. Se estudiaron las **concentraciones y distribución de varios metales en la fracción disuelta y particulada** del agua subsuperficial del EBB y se determinaron los parámetros fisicoquímicos que posiblemente influyeron en dicha distribución. Por último, se estudió la transferencia de metales desde el compartimiento abiótico hacia el biótico (**peces**).

Hipótesis

➡ Las especies de peces estudiadas podrían emplearse como **bioindicadores** de los niveles de metales (Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn) en el estuario de Bahía Blanca, demostrando características diferenciales según especie, tejidos analizados y estructuras etáreas, y mostrando concentraciones que se relacionan con las determinadas en la columna de agua.

➡ La concentración de metales en la columna de agua depende de la **distribución entre las fracciones disuelta y particulada**, de la forma química en que se encuentran y de variaciones espacio-temporales de los parámetros fisicoquímicos (salinidad, turbidez, oxígeno disuelto, pH) condicionantes de los ecosistemas estuariales.

Objetivos generales

◆ Analizar y evaluar las concentraciones de metales en tejidos de especies ictícolas que caracterizan un ecosistema estuarino como potenciales organismos indicadores de la condición del estuario de Bahía Blanca.

◆ Analizar la distribución y acumulación de los metales en las fracciones disuelta y particulada de los sitios intermareales, determinando su distribución diferencial en el sistema estuarino bajo estudio.

◆ Interpretar y comprender la dinámica de los metales en los compartimientos abióticos y bióticos según su distribución diferencial a lo largo de ejes longitudinales, identificando los factores físicoquímicos, y las actividades humanas que afectan dicha distribución.

Objetivos específicos

■ Cuantificar las concentraciones de metales (Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn) en tejido branquial, hepático y muscular de especies ictícolas de interés comercial del estuario de Bahía Blanca (*Brevoortia aurea*, *Odontesthes argentinensis*, *Micropogonias furnieri*, *Cynoscion guatucupa*, *Mustelus schmitti* y *Paralichthys orbignyanus*).

■ Evaluar la distribución de los metales según tejido, especie y rango de talla específico de cada especie, considerando además los distintos niveles tróficos.

■ Cuantificar las concentraciones de metales (Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Zn) disueltos en la columna de agua subsuperficial de sitios intermareales del estuario de Bahía Blanca y que se encuentran bajo diversas presiones humanas.

■ Cuantificar el contenido de metales en el material particulado en suspensión (MPS) en sitios intermareales del estuario de Bahía Blanca.

■ Identificar las variaciones espaciales y temporales de los metales seleccionados siguiendo gradientes ambientales en el eje longitudinal del estuario y considerando las estaciones del año.

■ Estimar la tasa de transferencia de metales entre la fracción disuelta y la particulada, y entre éstas y los peces, estudiando las condiciones o factores que podrían regular las movilidades o entrampamientos.

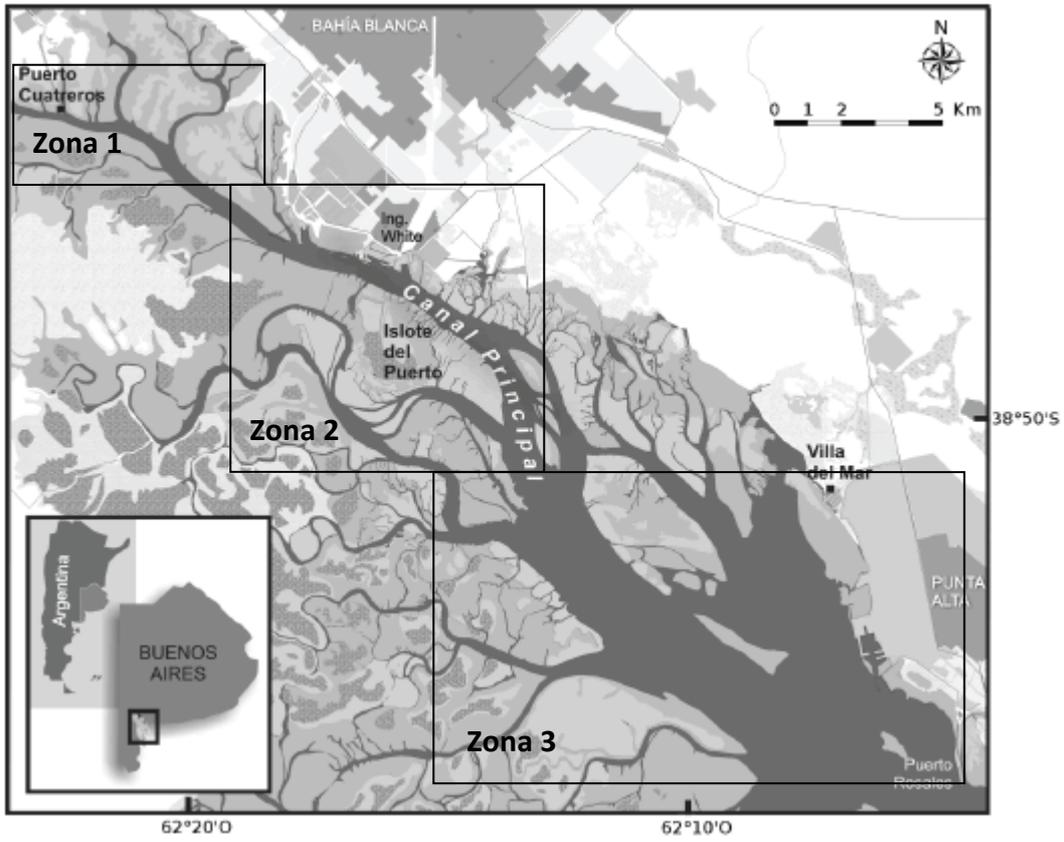
Parte II: Área de estudio

Estuario de Bahía Blanca

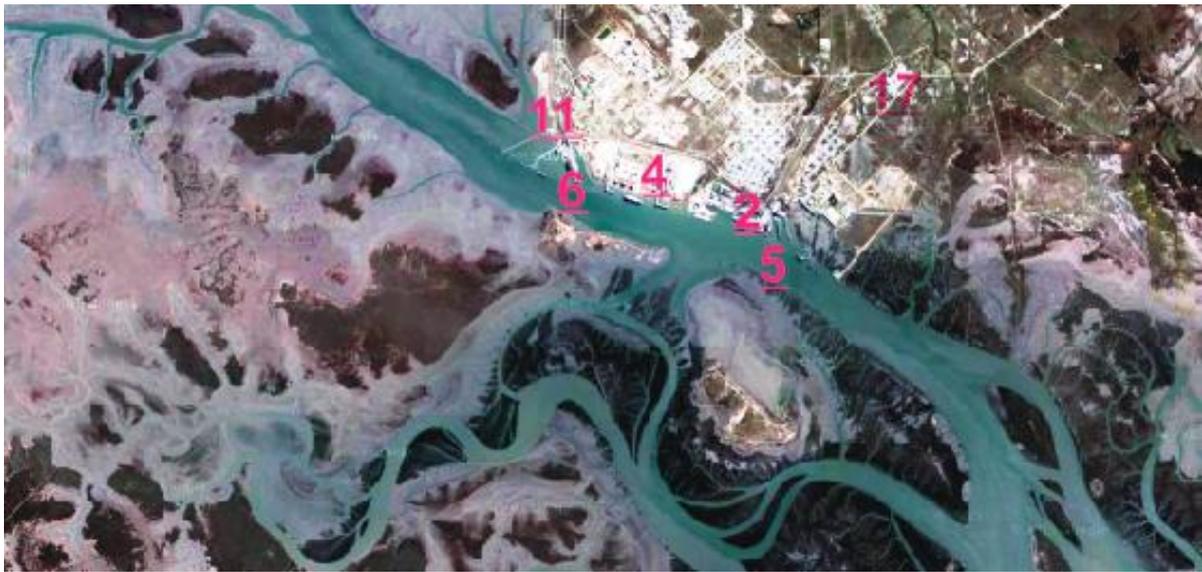
Descripción general

El **estuario de Bahía Blanca (EBB)** (Figura 1.2) es el segundo más grande de la Argentina, después del estuario del Río de la Plata. Se encuentra ubicado sobre la costa de la provincia de Buenos Aires, entre las coordenadas 38°45' - 35°10' L. Sur y 61°45' - 62°30' L. Oeste. Es un **estuario mesomareal**, con un régimen de mareas **semidiurno y una amplitud** que varía entre 3,5 y 2,2 metros en la cabecera y desembocadura del estuario respectivamente (Perillo y Piccolo, 1991). Se extiende sobre un área de 2.300 km² que comprende un complejo sistema de canales, con parches de marismas e islas que cubren un área de 410 km², y 1.150 km² que forman parte de las planicies de marea (Piccolo, 2008). El estuario posee una **configuración** en forma de triángulo, con los canales mayores orientados en dirección NO-SE. Estos canales se denominan: Principal, Bermejo, Bahía Falsa, Bahía Verde y Brightman (Cuadrado *et al.*, 2004). De ellos, el **Canal Principal**, de 60 km de longitud, se ubica como la principal vía de navegación (Perillo y Piccolo, 1999).

Sobre la costa norte se encuentran los asentamientos urbanos de **Gral. Cerri, Ing. White, Punta Alta y Bahía Blanca**, y los puertos **Ing. White, Galván, Rosales y la Base Naval Puerto Belgrano** (Figura 1.2). La costa sur del estuario no posee límites bien definidos ya que varía totalmente con el estado de mareas y en ella se encuentran gran número de islas e islotes. La zona interior del EBB se continúa con el **Salitral de la Vidriera o de Garnica** que penetra en el continente en la dirección NO y se observan en ella lagunas y salinas (Perillo *et al.*, 2001). Los **canales Maldonado y el arroyo Galván** desaguan en el veril norte del Canal Principal de Navegación, mientras que en el veril sur se vierten las aguas de los canales **Bermejo, Tres Brazas, de la Lista y del Embudo** (CTE, 2014) (Figura 1.2).



Zona 1



Zona 2



Zona 3

Figura 1.2. Fotos del estuario de Bahía Blanca (fuente: Google Earth) subdivido en zonas que permiten identificar los diferentes ríos, arroyos y lugares mencionados en esta sección. (1) Gral. Cerri, (2) Ing. White, (3) Punta Alta, (4) Bahía Blanca, (5) Puerto de Ing. White, (6) Puerto Galván, (7) Puerto Rosales, (8) Base Naval Puerto Belgrano, (9) Salitral de la Vidriera o de Garnica, (10) Canal Maldonado, (11) Arroyo Galván, (12) Canal Bermejo, (13) Canal Tres Brazas, (14) Canal de la Lista, (15) Canal del Embudo, (16) brazos del Río Sauce Chico, (17) Arroyo Naposta Grande y (18) Arroyo Saladillo de García.

Los **vientos** actúan predominantemente en forma paralela a los mayores canales del estuario e interactúan con la onda de marea. Estos suelen ser mayormente del NO y N con una velocidad media de 24 km/h (Piccolo, 2008). La región está comprendida en la gran faja zonal de climas templados, caracterizada por depender del movimiento de masas de aire de distinta naturaleza cuyas principales manifestaciones son los avances frontales y los eventos de viento fuerte (Campo de Ferreras *et al.*, 2004). Meteorológicamente, se definen como vientos fuertes a aquellos que alcanzan velocidades mayores o iguales a 43 km/h (Campo *et al.*, 2012).

El EBB incluye gran cantidad de **marismas** que se desarrollan sobre sus márgenes, a excepción de la zona norte donde su ausencia se debe a la presión de numerosas actividades humanas. Las especies dominantes de estas marismas son: *Spartina alterniflora*, que se ubica en las zonas inferiores de las marismas que normalmente se inundan; *Spartina densiflora*, que se ubica en las áreas superiores que son ocasionalmente inundadas; y *Sarcocornia perennis*, que crece en suelos que se encuentran saturados en agua y con condiciones de alta salinidad. Las marismas actúan como buenos reguladores del balance biogeoquímico de nutrientes, materia orgánica y metales. Las áreas de marismas densamente vegetadas del estuario podrían influenciar el flujo de metales, nutrientes y materia orgánica que tiene lugar entre las planicies de marea y el cuerpo de agua (Botté *et al.*, 2008).

El EBB muestra variaciones sustanciales en la **granulometría** del sedimento, con planicies de marea que se encuentran dominadas por la sedimentación de materiales cohesivos (arcillas limosas), mientras que en los sectores más profundos y desembocadura de canales se encuentra principalmente arena en tránsito (Cuadrado *et al.*, 2004). Debido a que la escorrentía de sedimentos desde los ríos está prácticamente ausente, y que las características del reflujo impiden la entrada de sedimentos desde la plataforma, la alta concentración de sedimentos en suspensión en el estuario se debe básicamente a la erosión de las planicies de marea y las costas de las islas (Ginsberg y Perillo, 1990). De esta manera, las áreas intermareales se constituyen como sitios de gran importancia en la regulación del contenido de sustancias químicas (incluyendo las potencialmente contaminantes).

La **salinidad** del EBB suele fluctuar entre valores de 17 y 42, dependiendo de las lluvias estacionales, vientos y temperaturas. Las condiciones de hipersalinidad usualmente se registran en veranos secos y calurosos, cuando elevados niveles de evaporación producen altas concentraciones de sales en las marismas adyacentes (Freije *et al.*, 2008).

Sobre su costa norte el estuario recibe aportes **de agua dulce** (Figura 1.3) que provienen principalmente de los dos mayores contribuyentes a la red de drenaje superficial de agua: el río Sauce Chico y el arroyo Naposta Grande (Limbozzi y Leitao, 2008). El **río Sauce Chico**, con un área de drenaje de 1.600 km², posee una descarga promedio de 150.000 m³/día y desemboca sobre la cabecera del estuario. El **arroyo Napostá Grande**, con un área de drenaje de 1.240 km², tiene un promedio de descarga de 91.000 m³/día y desemboca en la zona media del Canal Principal, a 1 km del puerto de Ing. White (Piccolo *et al.*, 2008). Otros tributarios (**arroyo Maldonado, Saladillo de García**, entre otros) incorporan volúmenes menores de agua, mientras que algunos cauces incorporan agua de escurrimiento sólo durante épocas de precipitaciones, el resto del tiempo se comportan como canales de marea. También el estuario recibe aportes de **agua desde las napas subterráneas**, con un aporte global de 2.000 m³/día (CTE, 2003). La escorrentía continental, descargas cloacales e industriales incorporan volúmenes discontinuos de agua dulce al EBB (Botté *et al.*, 2010).

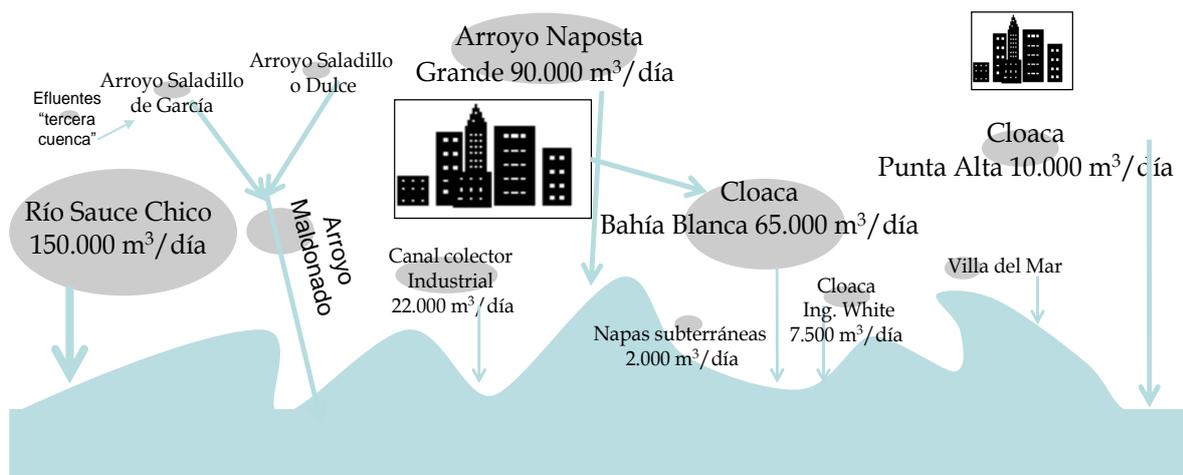


Figura 1.3. Aportes de agua dulce al estuario de Bahía Blanca. Los círculos grises indican el volumen aproximado de las descargas al estuario.

Aportes antrópicos

El estuario se encuentra sujeto a un moderado impacto antrópico. Sobre la zona alta tanto del Arroyo Napostá Grande como del Río Sauce Chico se encuentran las áreas más importantes para el desarrollo de la **actividad ganadera y agrícola de la región** (Limbozzi y Leitao, 2008), adicionando diferentes tipos de sustancias a los cursos de agua. Al **arroyo Maldonado**, el cual llega al estuario luego de atravesar la ciudad de Bahía Blanca, se le une el **arroyo Saladillo de García**, sobre el cual se descargan los efluentes urbanos de la nueva Planta de Tratamiento de Efluentes Líquidos Cloacales (llamada tercera cuenca) (Campuzano *et al.*, 2008, Limbozzi y Leitao, 2008).

Las dos **ciudades más importantes** se encuentran establecidas en las márgenes del estuario: **Bahía Blanca** (350.000 hab.) y **Punta Alta** (60.000 hab.). Estas ciudades generan **descargas cloacales** en conjunto de hasta 75.000 m³/día (CTE, 2003) que llegan al estuario, generalmente, con un pre-tratamiento parcial.

Sobre la costa norte del estuario se encuentra localizado el **complejo portuario de aguas profundas** más importante de la Argentina, conectado al mar abierto a través del mencionado Canal Principal (Grecco *et al.*, 2011). Este complejo contribuye con la movilización de miles de toneladas de sedimento a causa de la necesidad del mantenimiento y dragado que requieren los canales de navegación. Dentro de este complejo se incluyen muelles para la carga de diferentes sustancias, muelles para barcos pesqueros y acopiamiento de material, y áreas para la carga de granos, entre otros (Limbozzi y Leitao, 2008).

En las adyacencias del complejo portuario y también ubicado sobre la costa norte del estuario se ubica un **polo industrial** de importancia nacional. Este **área industrial produce una descarga** estimada en 22.000 m³/día hacia el EBB (CTE, 2012), la cual cuenta con distintos tipo de tratamiento y controles previos a su ingreso al sistema estuarial (Andrade *et al.*, 2000; Ferrer *et al.*, 2000; Marcovecchio *et al.*, 2008; Tombesi *et al.*, 2000). En las cercanías de la ciudad de Punta Alta, también se producen descargas de agua dulce al estuario como consecuencia de actividades portuarias de la **Base Naval Puerto Belgrano**, y las operaciones en los tanques de combustible cercanos a **Puerto Rosales**.

El **dragado del Canal principal** de navegación es otra de las actividades importantes en el área que inciden en el transporte de sustancias potencialmente contaminantes. Por último, vale la pena destacar que existe un continuo aporte atmosférico de sustancias provenientes de la utilización de combustibles fósiles, humos y partículas en suspensión producto de actividades industriales y urbanas (Arias *et al.*, 2010).

La importancia del **polvo atmosférico** como proveedor de partículas al océano atlántico, y al EBB particularmente, es debido a las condiciones áridas que prevalecen en el sistema de estudio, y en donde la deposición de polvo atmosférico es un proceso mayormente desencadenado por los vientos dominantes del oeste. Elementos determinados en los materiales de origen eólico de la zona de Bahía Blanca presentan una combinación de origen antrópico y de materiales de corteza (Gaiero *et al.*, 2003).

El detritus de sedimento se transporta desde la tierra al océano a través de tres principales vías: ríos, glaciares y vientos. Una estimación global señala a los ríos como proveedores de partículas litogénicas en un orden de magnitud superior respecto al aporte eólico (Sarnthein *et al.*, 1982). Sin embargo, en la zona patagónica de la Argentina y aledaños, contrariamente al dominio de los ríos como proveedores de partículas al ambiente acuático, la contribución atmosférica representa no menos del 90% de la masa de sedimentos llevada al océano (Gaiero *et al.*, 2003). En Bahía Blanca, el **flujo de polvo atmosférico** que se ha registrado incluye rangos de entre 0,4 hasta 7,4 g m⁻² mes⁻¹, con un promedio anual de 26 g m⁻² (Gaiero *et al.* 2003).

Biota

En el estuario se han realizado algunos estudios respecto a la presencia y concentración de metales en matrices bióticas.

Marcovecchio (1994) y Marcovecchio *et al.* (1986, 1988a, 1988b, 1991) realizaron trabajos en distintas **especies de peces y crustáceos**. Andrade *et al.* (2000), Fernández Severini *et al.* (2009, 2011, 2013) publicaron trabajos en donde se estudió la concentración de metales en diferentes **organismos planctónicos**. Ferrer *et al.* (2000, 2003, 2006) y Simonetti *et al.* (2012, 2013) determinaron metales en **larvas de cangrejos y cangrejos juveniles y adultos**. Botté (2005) y Hempel *et al.* (2008) estudiaron el contenido de **metales en especies vegetales**.

Sitios de muestreo

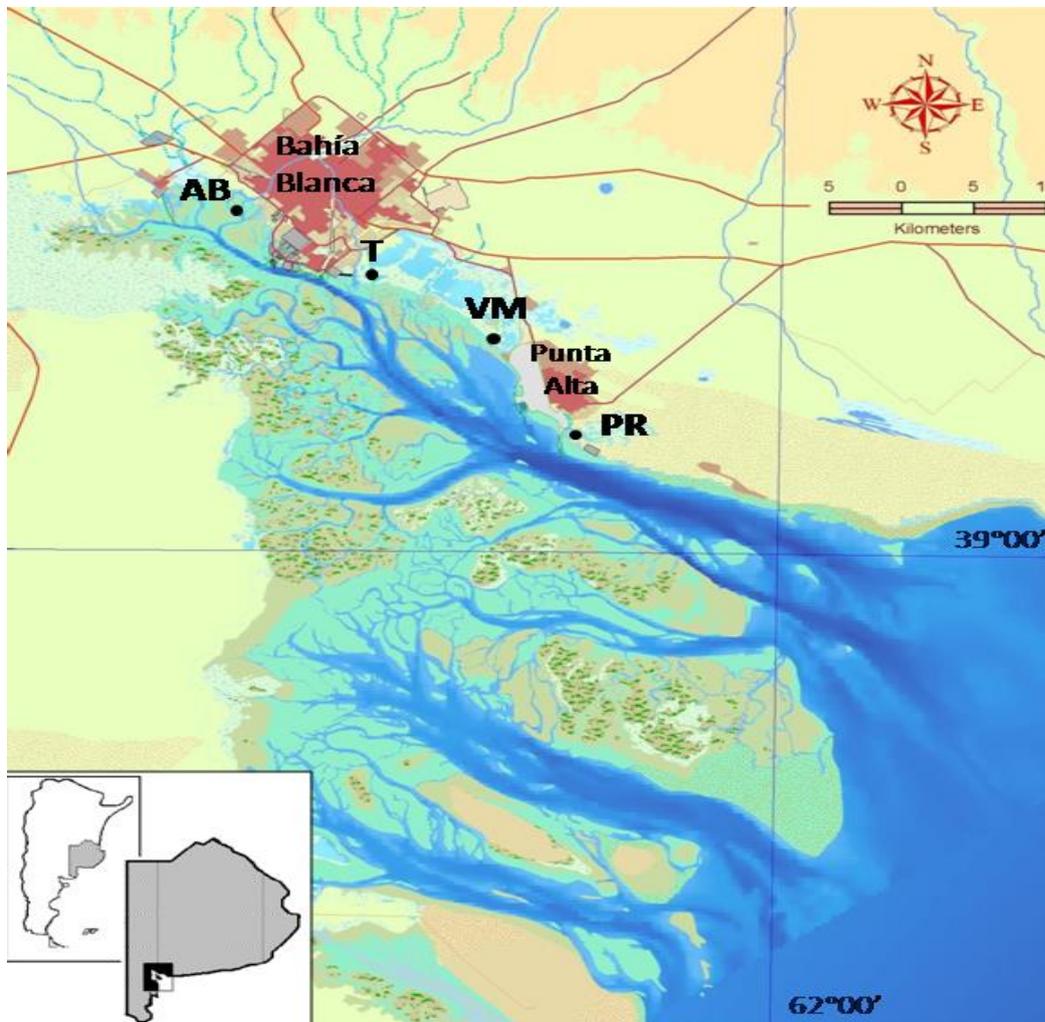


Figura 1.4. Estuario de Bahía Blanca. Se indican los 4 sitios de muestreo. AB: Almirante Brown; T: Termoeléctrica; VM: Villa del Mar; PR: Puerto Rosales. Mapa modificado de imagen de Walter Melo.

Almirante Brown (AB) (Figura 1.4) es el sitio de muestreo más interno del estuario en este estudio, adyacente al sitio de descarga del **arroyo Maldonado**, el cual llega al estuario luego de atravesar la ciudad de Bahía Blanca. Este arroyo, luego de unirse al arroyo Saladillo de García, descarga los efluentes urbanos de la nueva Planta de Tratamiento “tercera cuenca” que comenzó a operar en 2008, con un promedio estimado de descarga de 4.800 m³/día (Streitenberger y Baldini, 2010). El área que engloba al sitio de muestreo funcionó anteriormente como un basural municipal. En 1992 se cerró el acceso al mismo, aunque todavía recibe descargas clandestinas y existe una continua lixiviación al estuario favorecida por la constante anegación de la zona.

La Termoeléctrica (T) (Figura 1.4) es un sitio de muestreo localizado en el extremo sur del área industrial, adyacente al complejo del polo petroquímico y al puerto de aguas profundas.

Villa del Mar (VM) (Figura 1.4) es una pequeña localidad balnearia localizada en la zona media del EBB, usualmente elegida como área recreacional y para pesca deportiva y artesanal. Las planicies de marea del Villa del Mar cubren aproximadamente 6 km² y se extienden por más de un kilómetro a través del gradiente mareal. Los sedimentos son una mezcla de limo-arcilla y arena (87% y 13%, respectivamente). Las marismas forman una línea de vegetación angosta de 150 metros de ancho con una topografía caracterizada por una rampa con una pendiente suave en dirección al mar. Poseen una pendiente empinada en dirección a la tierra, donde es comúnmente reemplazada por planicies desnudas o marismas de *Sarcocornia perennis* (Pratolongo *et al.*, 2009). Una particularidad del sistema es la ausencia total de canales o arroyos de marea, por lo cual el intercambio de agua de marea y sedimentos suspendidos se produce a través del frente completo de las marismas (Pratolongo *et al.*, 2010).

Puerto Rosales (PR) (Figura 1.4) es el sitio de muestreo más externo elegido para este trabajo dentro del estuario, y se ubica hacia el sur de la ciudad de Punta Alta. Es un sistema con largas planicies de marea de 1.000 metros de longitud con deposiciones de sílice clástico y con una pendiente muy suave compuesta de sedimentos finos, los cuales varían entre arena fina y limo arcilloso. Las planicies de marea reciben la influencia de las descargas cloacales de la mencionada ciudad, con escaso o ningún tratamiento por falta de operatividad de su planta depuradora. El área intermareal está vegetada por *Spartina alterniflora*, mientras que parches de *S. perennis* están distribuidos en la zona supramareal. La zona alta intermareal y la supramareal están colonizadas por comunidades microbianas bentónicas que forman *biofilms* y matas microbianas (Cuadrado *et al.*, 2011; Pan *et al.*, 2013), así como por cangrejos cavadores de la especie *Neohelice granulata* (Iribarne *et al.*, 2003).

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

Diseño de la Investigación

Mediante un esquema se presenta el plan completo de la presente Tesis Doctoral que muestra la forma en que se organizó el proceso de investigación, y luego se detallan los aspectos metodológicos esenciales que guiaron el trabajo. Los tratamientos específicos de las muestras o datos se detallarán en los capítulos según lo requieran.

Datos de agua subsuperficial *in situ*

- pH
- Conductividad/Salinidad
- Oxígeno disuelto
- Turbidez
- Temperatura

Toma de muestras para la determinación de metales

- Recolección de agua subsuperficial en botellas PET de 1.5 Lt
- Recolección de diferentes especies ictícolas

Diseño de la toma de muestras

Las **tareas a campo** se realizaron con una frecuencia trimestral, respetando las estaciones climáticas del año, y por un lapso de 18 meses (Tabla 2.1). Para estandarizar las condiciones, la toma de las muestras se realizó una hora después del momento de pleamar. Se accedió a 3 de los 4 sitios de muestreo con vehículos pertenecientes al Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), mientras que en el cuarto sitio las muestras se tomaron a bordo de una lancha oceanográfica (IADO IV) perteneciente a la misma institución. Los muestreos para la obtención de las especies ictícolas se desarrollaron en el transcurso de la estación de primavera (noviembre) en la zona del Canal del Embudo. La toma de muestra en esta época, por el período de tres años consecutivos, se fundamentó en el mayor rendimiento de la captura por unidad de esfuerzo para *M. schmitti* y *M. furnieri*, al igual que para *P. orbignyianus* y *O. argentinensis*, aunque con diferencias no tan importantes (Lopez Cazorla, 2004).

Tabla 2.1. Fechas de las tareas a campo, tanto de los sitios para muestreo en la columna de agua como para la recolección de peces, en el estuario de Bahía Blanca.

| Sitio de muestreo | Año 2011 | Año 2012 | Año 2013 |
|-----------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------|
| Puerto Rosales (PR) | 22/11 | 9/02; 9/05; 6/08; 29/10 | 28/02 |
| Villa del Mar (VM) | 21/11 | 10/02; 10/05; 10/08; 30/10 | 27/02 |
| Termoeléctrica (T) | 18/10 | 5/03; 11/05; 21/08; 1/11 | 22/02 |
| Almirante Brown (AB) | 22/11 | 8/02; 1/06; 6/08; 31/10 | 26/02 |
| Especies ictícolas | 2/11 | 2/11 | 5/11 |

Toma de muestras

Las muestras de **ejemplares ictícolas** se obtuvieron mediante la pesca con redes de fondeo y línea en embarcaciones de pesca comercial, en la zona del Canal del Embudo (Figura 1.2). Los individuos se colocaron dentro de bolsas plásticas debidamente rotuladas y se transportaron en conservadoras con hielo al laboratorio.

Las **muestras de agua subsuperficial** se obtuvieron desde los muelles correspondientes de las zonas intermareales de los sitios de muestreo PR, VM y AB. En el caso de T, las muestras se recolectaron trabajando desde la embarcación. Para la recolección de las mismas se utilizaron botellas de PET de 1,5 L. Las muestras de **agua subsuperficial** se refieren al agua que se encuentra por debajo del nivel de la superficie, y generalmente se obtiene a una profundidad aproximada de 50 a 100 cm. Estas se recolectaron sumergiendo los envases 50 cm y enjuagando los mismos 3 veces con agua del sitio antes de la toma de la muestra. Una vez recolectadas, los envases se embolsaron y transportaron al laboratorio en conservadoras con hielo.

Las mediciones *in situ* de los **parámetros fisicoquímicos** consistieron en el uso de una sonda multisensor digital Horiba U-10 en agua subsuperficial para la medición de pH, conductividad/salinidad, temperatura y turbidez. La concentración de oxígeno disuelto así como su porcentaje de saturación en el agua se midió con un sensor HANNA.

Protocolos de laboratorio y determinación de analitos

Acondicionamiento del material de laboratorio

Todo el material de laboratorio usado durante la obtención de las muestras y en las determinaciones de metales se acondicionó según recomendaciones de protocolos internacionales (APHA, 1998). En el procedimiento se incluyó el lavado del material con **detergente no iónico**, enjuague con **agua de canilla tres veces** y luego con **agua destilada tres veces**. El material se colocó por 24 horas en un **baño de una solución de ácido nítrico (HNO₃) diluido al 5%**. Posteriormente, se volvió a enjuagar **tres veces con agua destilada**. Para su secado se colocó en lugar al resguardo de la circulación de aire.

Los **filtros de 0,45 µm de poro** se acondicionaron en una solución al 0,7% de HNO₃ por 72 horas y luego se enjuagaron con agua destilada contenida en 6 a 7 cajas de petri, de manera secuencial. Se colocaron en cajas de petri donde se secaron en estufa a 50 ± 5 °C hasta peso constante. Se pesaron finalmente en balanza analítica (OHAUS, Adventurer).

Tejido de especies ictícolas

Las muestras de peces se colocaron en *freezer* inmediatamente a la llegada al laboratorio para evitar su descomposición. En los días sucesivos se procedió a descongelar y realizar la disección de los mismos. Los individuos **se pesaron en balanza digital y se tomaron las correspondientes medidas morfométricas** (expresadas en cm): largo total (Lt), largo hasta la base de la aleta caudal (Lba), y ancho máximo (Am) (Figura 2.1).

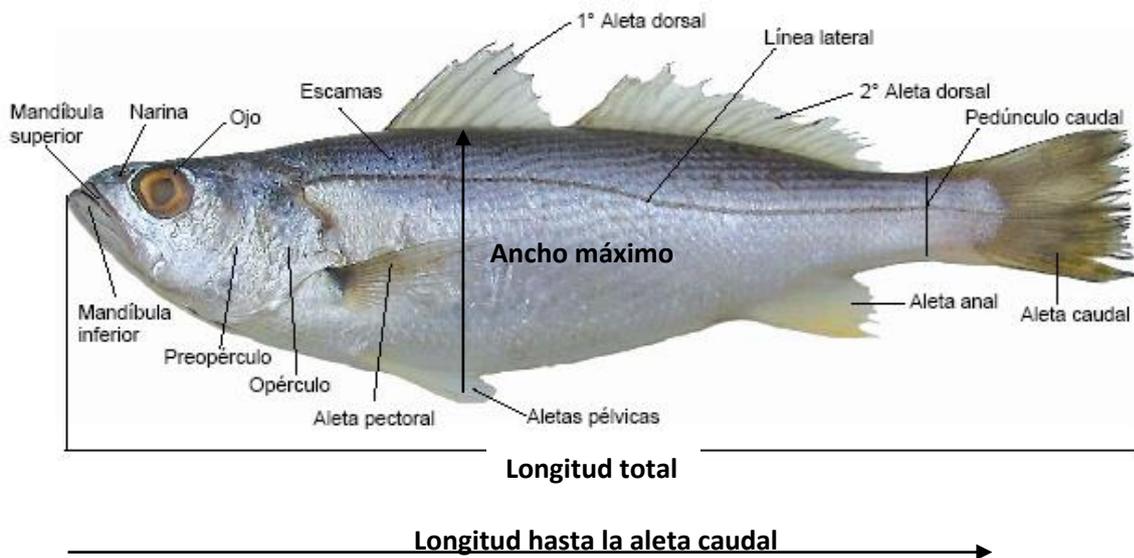


Figura 2.1. Características externas de un pez óseo.

Para la **disección**, los individuos se colocaron sobre su flanco derecho y se realizó un corte en la zona ventral en dirección postero–anterior, utilizando tijera de disección y bisturí de acero inoxidable. Primero se expuso la cavidad abdominal para la **identificación del sexo de los peces osteoictios**. Se identificaron como hembras aquellas con gónadas de color anaranjado y de sección transversal circular; y como machos aquellos individuos que presentaron masas de color blanquecino con sección transversal en forma triangular. En el caso de **peces cartilagosos**, la diferenciación del sexo se realizó a simple vista por la presencia de claspers o mixopterigios, presentes exclusivamente en los machos.

Con la cavidad abdominal expuesta se procedió a la **extracción de los tejidos seleccionados**. El **hígado** en su totalidad se extrajo primero debido al rápido deterioro que sufre. Para la obtención del **músculo**, se realizó un corte sobre el flanco izquierdo a la altura de la aleta pectoral y por detrás del opérculo branquial, en dirección ventro-dorsal. Se extrajeron también la totalidad de las **branquias**, evitando retirar con ellas los arcos branquiales. Todas las submuestras se colocaron por separado en bolsas plásticas dobles, debidamente rotuladas y se conservaron en freezer hasta la aplicación de la metodología analítica.

Determinación de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn

Para la determinación de los metales se trabajó con tubos de ensayo en donde se pesaron, en balanza analítica de precisión y por duplicado, sub-muestras de tejido branquial ($0,4 \pm 0,01$ g), hepático ($0,4 \pm 0,01$ g) y muscular ($0,6 \pm 0,01$ g) (Figura 2.2). La metodología se basó en una **digestión** del material con 5 ml de HNO_3 que se dejó reposar por al menos 3 hrs. para lograr una buena pre-digestión del mismo. Pasado dicho tiempo se adicionó 1 ml de HClO_4 e inmediatamente se colocó en el **baño de glicerina** a $110 \pm 10^\circ\text{C}$. Los tubos de ensayo con la muestra se **agitaban suavemente** cada 30 minutos para asegurar una correcta reacción de los ácidos con las muestras. De ser necesario se agregaron cantidades adicionales de HNO_3 concentrado en diferentes etapas del procedimiento. El proceso de digestión concluyó cuando el extracto presentó un color pálido transparente y un volumen no superior al mililitro. Se retiraron las muestras del baño y se dejaron enfriar bajo campana. Se prepararon también dos blancos de reactivo en cada procedimiento de análisis de muestras, conteniendo las mismas cantidades de reactivos pero sin material a determinar.

Los **extractos se trasvasaron con pipeta Pasteur** a tubos de centrifuga de 10 ml y se completó el volumen con HNO_3 al 0,7%. La pipeta Pasteur se acondicionó entre muestra y muestra con el fin de evitar la contaminación entre las mismas, lavándose con HNO_3 al 0,7%. Las muestras trasvasadas se dejaron reposar en heladera durante al menos 24 horas, con el fin de sedimentar cualquier partícula sólida presente en la solución que pudiera generar una obstrucción al momento de la determinación del analito.

La determinación de metales se realizó por **espectrometría óptica con plasma**. Para ello se trabajó con un espectrómetro de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP OES, Perkin Elmer Optima 2100 DV). Para todos los metales estudiados se trabajó con visión axial, excepto para el Mn, que requirió el uso de visión radial.

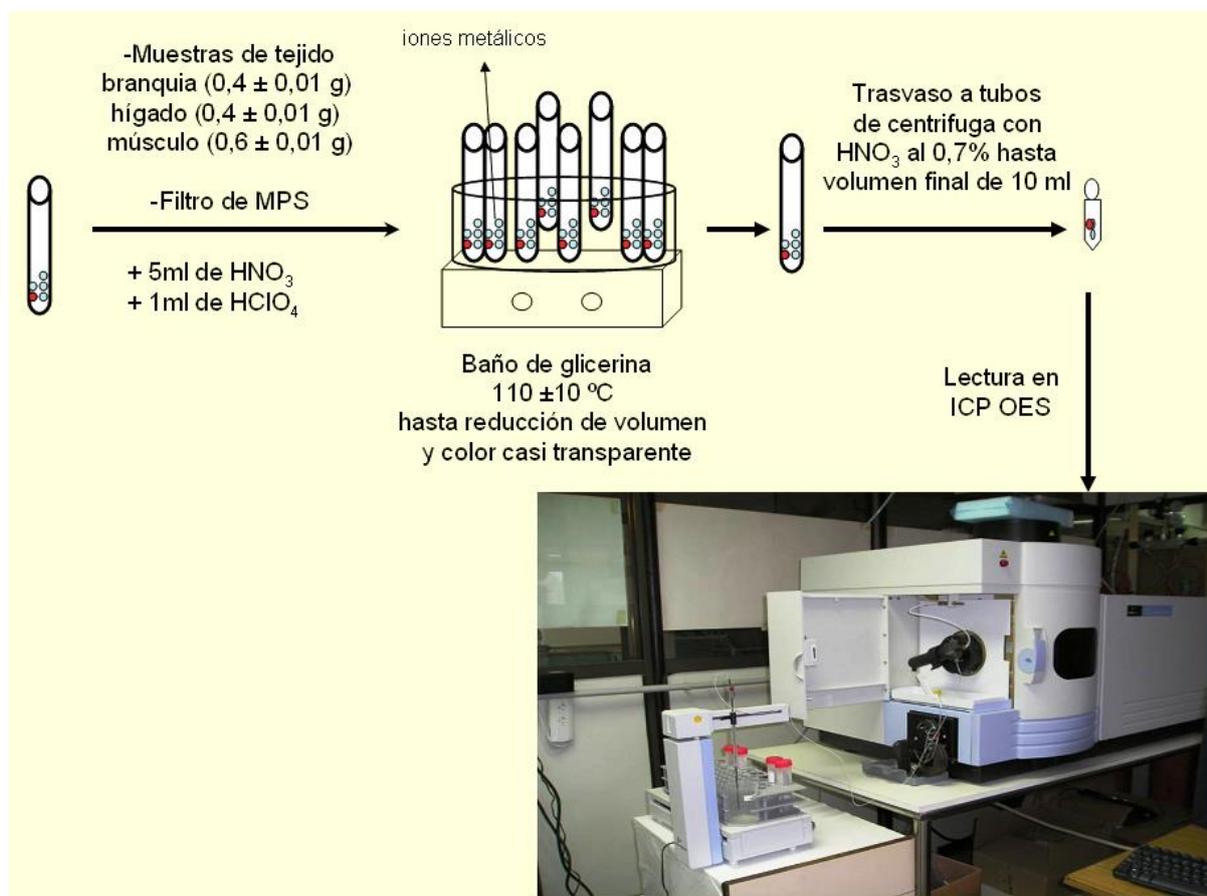


Figura 2.2 Diagrama de la determinación de Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn en tejido de peces. HNO_3 : ácido nítrico; HClO_4 : ácido perclórico; los puntos rojos de la muestra en el diagrama indican los iones metálicos; ICP OES: espectrómetro de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo.

Determinación de Hg

El Hg en las especies ictícolas se determinó utilizando el método descrito por De Marco *et al.* (2006) y APHA (1998) (Figura 2.3). Se trabajó cen tubos de ensayo donde se pesaron, en balanza analítica de precisión y por duplicado, sub-muestras de tejido branquial ($0,5 \pm 0,01$ g), hepático ($0,5 \pm 0,01$ g) y muscular ($0,8 \pm 0,01$ g). Se prepararon también dos blancos de reactivo en cada procedimiento de análisis de muestras, conteniendo los mismos reactivos pero sin muestra.

El procedimiento para la determinación de Hg en especies ictícolas se basó en adicionar a las muestras 4 ml de H_2SO_4 y 1 ml de HNO_3 . Los mismos se incubaron durante **2 horas en baño termostático de agua a 60 °C** para la digestión de las muestras. Luego 15 ml de KMnO_4 al 5% (p/v), preparado en el día, se adicionaron en 3 pasos secuenciales: 1) 2 ml de KMnO_4 y se enfriaron los tubos de ensayo en un baño de hielo; 2) 3 ml de KMnO_4 y se colocaron nuevamente las muestras en el baño a 60 °C por 30 minutos; 3) 10 ml de KMnO_4 y se enfriaron los tubos en baño de hielo. Luego de 18-24 horas de reposo a temperatura ambiente y a resguardo de la luz para evitar pérdida de Hg, la solución final se aclaró con la adición de **NaCl-clorhidrato de hidroxilamina** para reducir el exceso de KMnO_4 en la muestra. La solución final se colocó en erlenmeyers de cuello esmerilado de 250 ml y se adicionaron 100 ml de agua destilada que se utilizó previamente para enjuagar los tubos de ensayo y así evitar pérdidas de material.

Para la medición se preparó, en el día de lectura, una **solución al 10% de cloruro estanoso (SnCl_2)** y se adicionó 5 ml de ésta por muestra inmediatamente antes de la lectura. Se generó así Hg elemental (Hg^0) que se volatilizó y se registró por el **espectrómetro de absorción atómica sin llama** (método de vapor frío, CV-FAAS, Perkin–Elmer 2380), trabajando con lámpara de Hg de cátodo hueco.

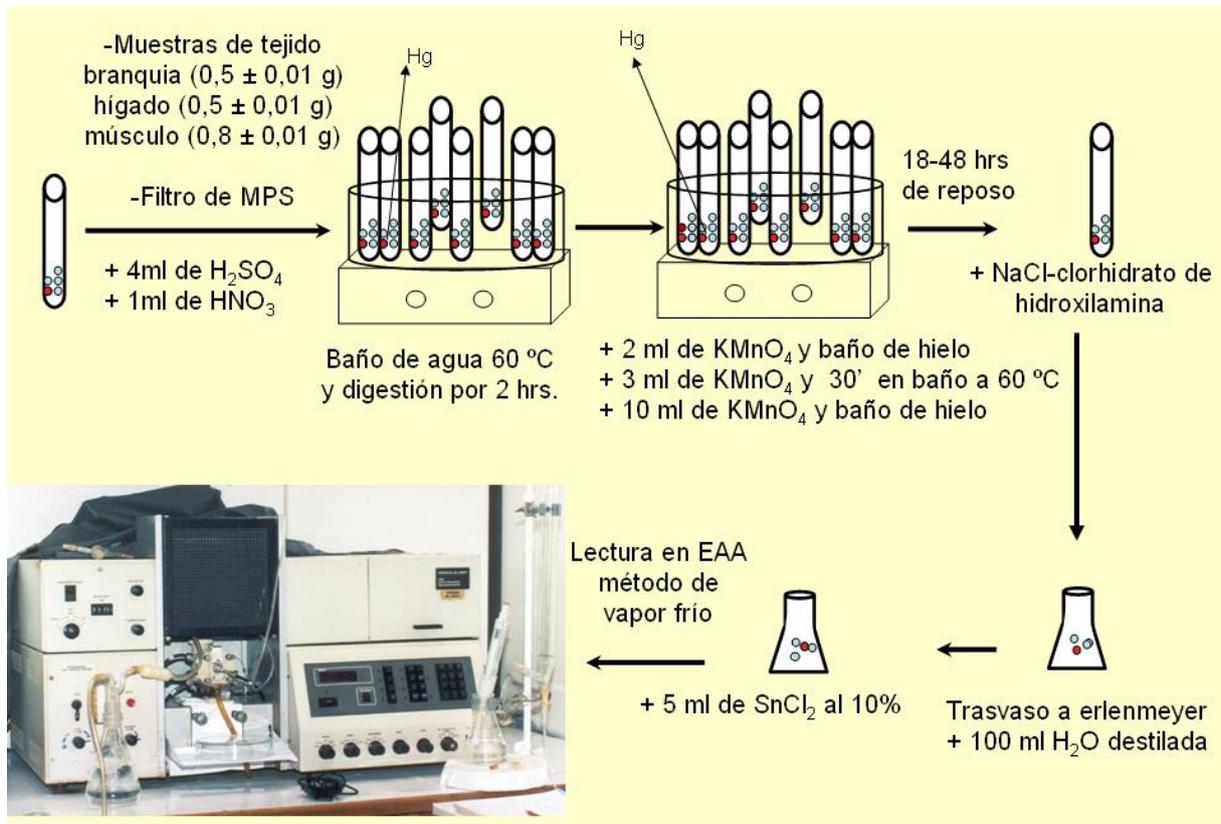


Figura 2.3 Diagrama para la determinación de Hg en tejido de peces y filtros de material particulado en suspensión (MPS). HNO_3 : ácido nítrico; H_2SO_4 : ácido sulfúrico; los puntos rojos de la muestra en el diagrama indican el Hg; $KMnO_4$: permanganaato de potasio; $SnCl_2$: cloruro estannoso; EAA: espectrofotómetro de absorción atómica.

Agua subsuperficial

Determinación de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn

Las muestras de agua para el análisis de **los metales seleccionados** se filtraron inmediatamente a la llegada al laboratorio. Se trabajó con **kitasatos de vidrio y filtros de acetato de celulosa de $0,45\ \mu\text{m}$ de poro** (Millipore HA), todo el material previamente acondicionado (ver sección *Acondicionamiento de material*). Para determinar estos metales se filtraron volúmenes de 650 ml por duplicado, siempre agitando enérgicamente la muestra para que sea representativa y homogénea. De este proceso de filtrado se obtuvieron las **fracciones disueltas y particuladas** para la determinación de metales.

Las aguas superficiales se han dividido tradicionalmente en dos **fracciones: disuelta y particulada**, de acuerdo a métodos estandarizados para filtración de muestras de agua (Duarte y Caçador, 2012; Guéguen y Dominik, 2003; Nollet y De Gelder, 2000). Para la distinción entre el material disuelto y particulado, el filtrado de las muestras de agua con **filtros de acetato de celulosa de diámetro de poro de 0,45 micras** es usualmente recomendado en la literatura (e.g. Beltrame *et al.*, 2009; Jiann *et al.*, 2009; Nguyen *et al.*, 2005; Oursel *et al.*, 2014), al igual que en métodos estandarizados que tratan sobre muestras de aguas y sus requerimientos (Jensen y Christensen, 1999). Igualmente, en esta definición la **fracción llamada comúnmente disuelta** no refleja verdaderamente los cationes disueltos, ya que está compuesta no sólo por éstos sino también por iones complejos, metales unidos a ligandos orgánicos y a moléculas con características fisicoquímicas específicas (Guéguen y Dominik, 2003). Superpuesta entre la fracción disuelta y particulada que se obtiene con **filtros de 0,45 micras**, se encuentra la **fracción coloidal**, ya que el material coloidal puede pasar a través del filtro de 0,45 μm . Muchos estudios han reportado que cantidades de Al, Fe y Si coloidales, además de metales, C orgánico y otros elementos se encuentran en la fracción disuelta (Duarte *et al.*, 2014; Hens y Merckx, 2002).

La **fracción disuelta** se acidificó a **pH<2 con HCl concentrado** de calidad analítica para romper todos los complejos inorgánicos y algunos complejos orgánicos que comúnmente se presentan en el agua (Munksgaard y Parry, 2001). Dicha fracción de agua se dispuso en botellas PET de 1,5 L de capacidad, se embolsó y guardó en cámara fría y oscuridad hasta el momento del análisis. La **fracción particulada** que quedó **retenida en los filtros de 0,45 μm de poro** se secó en estufa a 50 ± 5 °C hasta peso constante, se pesó en balanza analítica (OHAUS, Adventurer) y se guardó en ambiente seco. El contenido de **MPS** (en mg) en las muestras se calculó de la siguiente manera:

(Peso del filtro con MPS) – (Peso del mismo filtro acondicionado, previo a la filtración)

El procedimiento para la preconcentración y determinación de metales en la **fracción disuelta** se realizó según Botté *et al.* (2007) (Figura 2.4). A muestras de agua de 500 ml se les adicionó **hidróxido de amonio (NaOH)** hasta pH $4,0 \pm 0,02$, y se las colocó en ampollas de decantación de 1 L de capacidad; siempre se trataron duplicados de las muestras para cada sitio de muestreo. Se prepararon también dos blancos de reactivo en cada procedimiento de análisis de muestras, conteniendo las mismas cantidades de reactivos y agua libre de metales en reemplazo de la muestra.

Cada muestra se mezcló con 10 ml del agente quelante **APDC** (pirrolidin ditiocarbamato de amonio) y con 20 ml del surfactante orgánico **MIBK** (metil isobutil cetona). La ampolla de decantación conteniendo la muestra y reactivos se colocó en **agitador eléctrico** por 30 minutos, se dejó reposar por al menos 16 horas y luego la fase orgánica superior se separó en vaso de precipitado de 100 ml. Dicho volumen se redujo en **placa calentadora hasta 8 ml**, trabajando con el vaso de precipitado en su parte superior cubierto con un vidrio de reloj para evitar pérdida de material. El extracto final se trasvasó a **tubos de centrífuga de 10 ml** y se llevó a volumen final con MIBK saturado en agua libre de metales.

La determinación de metales disueltos se realizó por **espectrofotometría de absorción atómica (AAS) con llama de aire/acetileno**. Para su realización se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica (AA-2380, Perkin-Elmer). Las lecturas se realizaron con lámparas de cátodo hueco y para cada metal se trabajó según las condiciones debidamente estandarizadas. El Mn disuelto no fue analizado en muestras de agua debido a que este elemento forma compuestos inestables trabajando a pH 4. Los complejos de Mn se deterioran rápido a temperatura ambiente resultando en una señal demasiado baja para el instrumental analítico empleado (APHA, 1998).

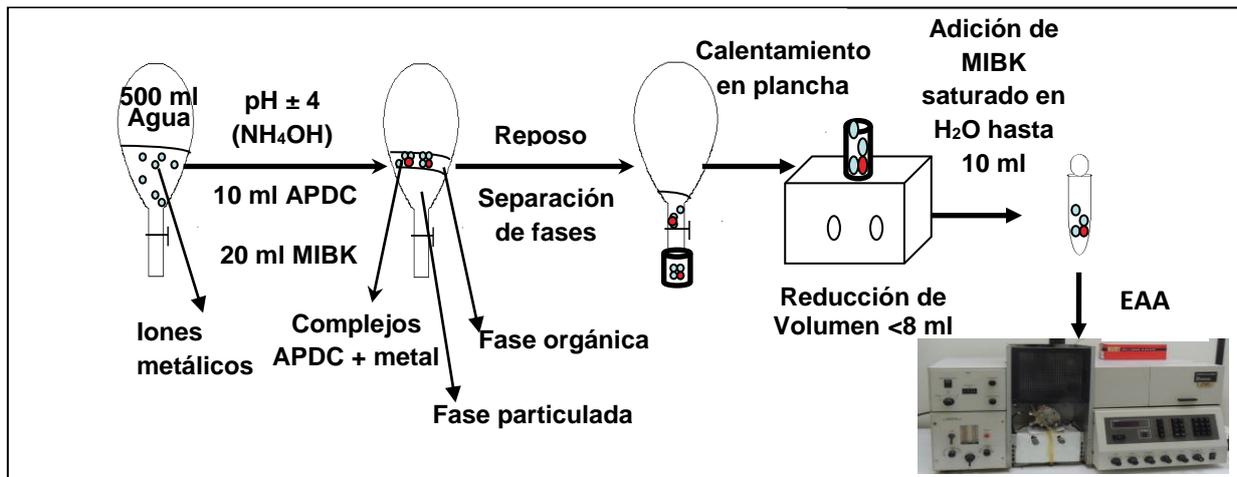


Figura 2.4. Diagrama para la preconcentración y determinación de Cd, Cu, Cr, Fe, Ni, Pb y Zn en la fracción disuelta. NH₄OH: hidróxido de amonio; APDC: ditiocarbamato de amonio; MIBK: metil isobutil cetona.

El **agua libre de metales** se define como el agua de mar que se obtiene como resultado de tres procedimientos seguidos de extracción de metales con solventes orgánicos. La **muestra inicial** es la fase inferior acuosa que se generó luego de la separación de fases en la ampolla de decantación en el marco del procedimiento para la preconcentración y determinación de metales en la fracción disuelta (ver Figura 2.1). Esta fracción acuosa se somete luego a 2 nuevos procedimientos de separación de fases y el remanente que se obtiene como fase acuosa en la tercera extracción se denomina **entonces agua libre de metales**. Esta agua se utiliza para la preparación de los patrones, los blanco de reactivo y para saturar el MIBK.

Los metales de la **fracción particulada** se determinaron mediante un protocolo basado en lo descrito por Botté *et al.* (2010), con una posterior modificación anexada al procedimiento. Los filtros conteniendo la muestra se colocaron en tubos de ensayo y se sometieron a una **digestión ácida**, tal cual lo comentado en la determinación de estos metales en tejido de peces (Figura 2.2).

Determinación de Hg

Las **muestras de agua** subsuperficial para el análisis de **Hg** se filtraron inmediatamente a la llegada al laboratorio. Se trabajó con **kitasatos de vidrio y filtros de acetato de celulosa de 0,45 µm de poro** (Millipore HA), con todo el material previamente acondicionado (ver Sección: *Acondicionamiento del material de laboratorio*). De acuerdo con el protocolo, se filtraron volúmenes de 500 ml por duplicado por sitio de muestreo, siempre agitando enérgicamente la muestra para filtrar una porción representativa y homogénea. Se obtuvieron así las fracciones disueltas y particuladas para la determinación de Hg.

La **fracción disuelta** se conservó con 1 ml de solución de **dicromato de potasio** ($K_2Cr_2O_7$) al 20% (p/v) (en solución $HNO_3:H_2O$ (1:1)) en frascos de vidrio con tapa plástica de 500 ml de capacidad. Se mantuvo en cámara fría y oscuridad hasta el momento del análisis, preferentemente en el mismo mes que el de recolección de la muestra para evitar degradación del analito de interés.

El filtro conteniendo la **fracción particulada** se secó a temperatura ambiente en un lugar seco, al resguardo y hasta peso constante, se pesó en balanza analítica (OHAUS, Adventurer) y se guardó en bolsas en desecador. El contenido de **MPS** (en mg) en las muestras se calculó de la siguiente manera:

(Peso del filtro con MPS) – (Peso del mismo filtro acondicionado, previo a la filtración)

El protocolo para la determinación de Hg en la **fracción disuelta** incluyó una “digestión húmeda” en medio ácido, oxidación de la muestra y reducción del Hg al estado elemental previo a la lectura. El procedimiento se realizó según APHA (1998) y posteriores modificaciones. Se prepararon dos blancos de reactivo en cada procedimiento de análisis de muestras, conteniendo solo iguales cantidades de reactivos y sin el agregado de muestra.

A cada **muestra de 100 ml** debidamente conservada se la colocó en erlenmeyer de cuello esmerilado de 250 ml y se adicionaron 5 ml de **H₂SO₄** y 2,5 ml de **HNO₃**. Luego, se colocaron 15 ml de **KMnO₄** al 5% (p/v) preparado en el día. Se dejó reposar la solución resultante por 15 minutos para una total oxidación del Hg y luego se agregaron 8 ml de **persulfato de potasio (K₂S₂O₈)** a cada erlenmeyer. A continuación las muestras se colocaron en un **baño de agua a 95 °C por dos horas** agitando las mismas cada 15 minutos. Luego de 18-24 horas de reposo a temperatura ambiente y a resguardo de la luz para evitar pérdida de Hg, la solución final se aclaró con la adición de **NaCl-clorhidrato de hidroxilamina** gota a gota hasta aclarar la solución y así eliminar el exceso de KMnO₄.

Para la medición, se preparó en el día de lectura una solución al 10% de **SnCl₂** y luego 5 ml de esta solución se adicionaron por muestra inmediatamente antes de la lectura. Se generó así Hg elemental (Hg⁰) que se volatilizó y se registró por el **espectrómetro de absorción atómica sin llama** (método de vapor frío, CV-FAAS, Perkin–Elmer 2380), trabajando con lámpara de Hg de cátodo hueco.

El Hg en la **fracción particulada** se determinó utilizando el método descrito por De Marco *et al.* (2006). Se prepararon también dos blancos de reactivo en cada procedimiento de análisis de muestras, conteniendo las mismas cantidades de reactivos pero sin muestra y dos blancos de filtro, los cuales contenían filtros acondicionados pero sin material a determinar. Los filtros debidamente almacenados se colocaron en tubos de ensayo y se procedió de igual manera que para la determinación de Hg en tejidos de peces (Figura 2.3).

Límites de detección y calidad analítica de datos

El límite de detección del método (**LDM**) es la concentración mínima de un elemento que, una vez procesado mediante el método completo, puede ser detectada por encima del ruido de fondo, con un nivel de confianza del 99%.

Para calcular los **LDM** de cada metal se trabajó con los resultados de la concentración de los diferentes metales obtenidos a partir de **10 blancos de reactivo**, sometidos a los mismos pasos de procesamiento de las muestras. Se calcularon las desviaciones estándar de los datos para cada metal y se incorporaron en la ecuación:

$$\text{LDM} = t_{(n-1, 1-\alpha)} \times \text{DS} \qquad \text{Ecuación 1}$$

Donde **DS** es la desviación estándar obtenida de los 10 blancos de reactivo (n: 10) y $t_{(n-1, 1-\alpha)}$ es el valor de la tabla de “t-Student”, trabajando con n-1 **grados de libertad** y un α de 0,01.

Los LDM de la metodología analítica empleada para cada metal en la fracción disuelta y particulada de agua subsuperficial ($\mu\text{g/l}$ y $\mu\text{g/g}$, respectivamente) y en las especies biológicas analizadas ($\mu\text{g/g}$) se indican en la Tabla 2.2.

En la presente tesis los resultados obtenidos con concentraciones por debajo de este límite se reportan como **<LDM** (por debajo del límite de detección del método).

Tabla 2.2 Límite de detección del método para los diferentes metales y según las matrices analizadas.n.d.: LDM no determinado para Mn, ya que no se determinó con la técnica.

| | Cd | Cr | Cu | Fe | Hg | Mn | Ni | Pb | Zn |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Fracción disuelta ($\mu\text{g/l}$) | 0,18 | 0,89 | 0,44 | 3,1 | 0,21 | n.d. | 0,81 | 0,38 | 1,6 |
| Fracción particulada (MPS) ($\mu\text{g/g}$) | 0,99 | 2,2 | 3,5 | 12 | 0,08 | 2,9 | 6,7 | 9,3 | 4,0 |
| Tejidos ictícolas ($\mu\text{g/g}$) | 0,11 | 0,03 | 1,4 | 0,12 | 0,018 | 0,015 | 0,04 | 1,2 | 0,28 |

Análisis de los datos obtenidos

Los datos obtenidos se evaluaron gráficamente para detectar posibles tendencias tanto espaciales como temporales, y se analizaron gráficamente las diferentes matrices analizadas. Todos los datos fueron tratados estadísticamente con el programa *StatSoft Statistica 7* según el esquema de la Figura 2.5. Se realizó un análisis estadístico con los datos trabajando la siguiente información: valor medio, desvío estándar, rango (en términos de mínimos y máximos) y el número de datos. Para los análisis estadísticos, las concentraciones de metales por debajo del LDM se sustituyeron por la mitad del valor del LDM correspondiente (Jones y Clarke, 2005). No se realizaron dichos análisis cuando el 40% o más de las concentraciones de los metales evaluados se encontraron por debajo del LDM (Federal Register, 1984). Los gráficos se realizaron utilizando el software libre R versión 3.2.0 del proyecto R (Wickham, 2009).

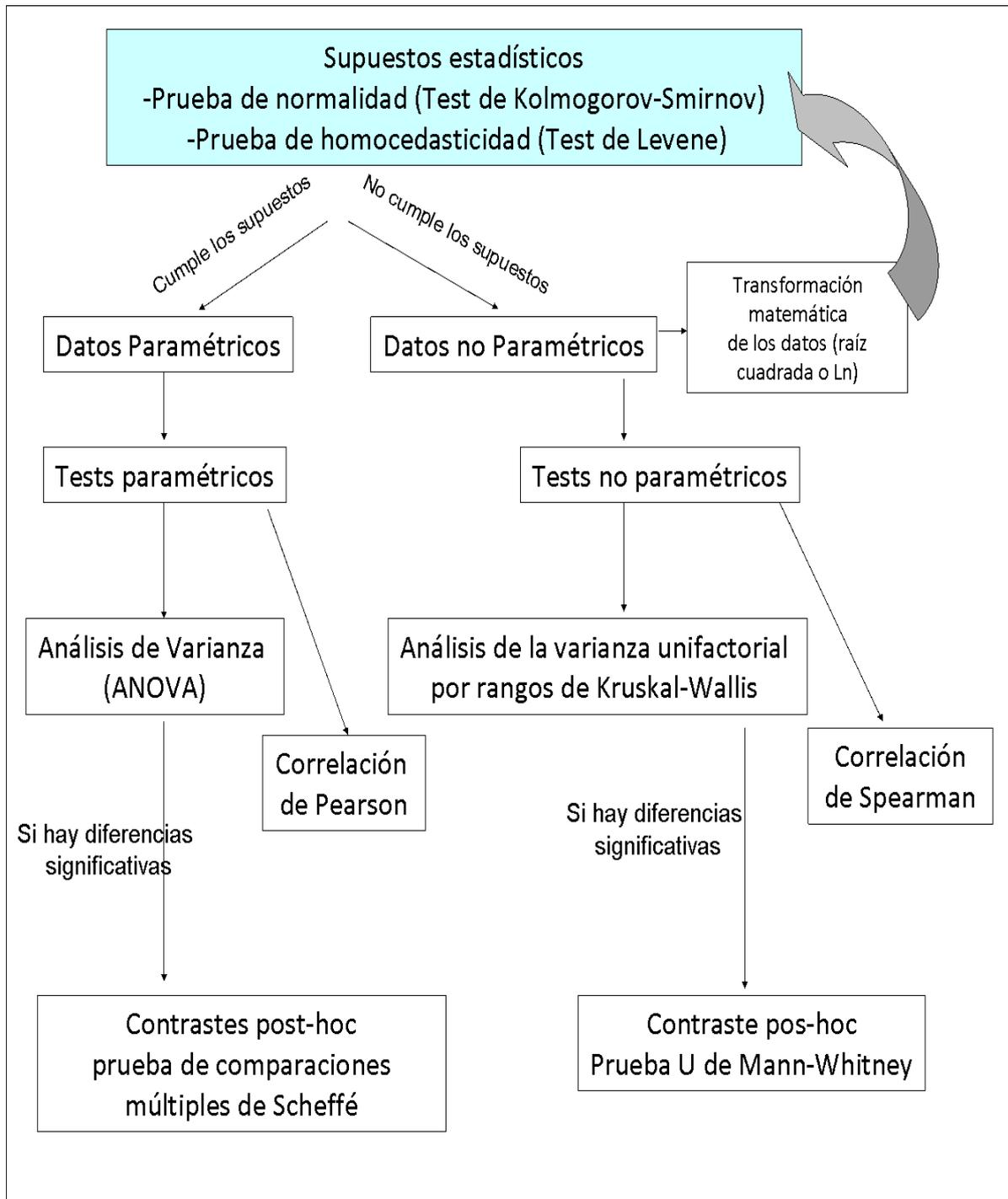


Figura 2.5. Diagrama del análisis estadístico de los datos.

CAPÍTULO 3

DINÁMICA DE METALES DISUELTOS Y PARTICULADOS EN UN ESTUARIO CON IMPACTO ANTRÓPICO

Introducción

En agua subsuperficial, los metales se distribuyen entre la **fracción disuelta** y la **fracción particulada**. La **fracción disuelta** de una muestra de agua se define como aquella que al filtrarse pasa a través de un filtro de membrana de 0,45 μm de tamaño de poro. Por su parte, la **fracción particulada** se define como el material que es retenido sobre un filtro de membrana de 0,45 μm (Marcovecchio *et al.*, 2007).

La **partición de los metales** en el agua subsuperficial surge como resultado del equilibrio entre sus dos fracciones (Alquezar *et al.*, 2007; Doig y Liber, 2007). El **coeficiente de partición (Log_{10}Kd)** es un parámetro que se utiliza para cuantificar la fuerza de asociación relativa entre metales, el material particulado en suspensión (MPS) y la fracción disuelta (Duarte *et al.*, 2014; Fu *et al.*, 2013; Jonas y Millward, 2010). Hay importantes diferencias, sin embargo, entre los valores de Kd en diferentes ambientes, lo que demuestra la importancia de factores tales como el potencial redox, la capacidad para formar complejos y las concentraciones de partículas (Owens *et al.*, 1996). En las zonas costeras la partición de los metales está además fuertemente influenciada por la presencia de materia orgánica, formando tanto complejos como flóculos insolubles (Gavriil y Angelidis, 2005).

En el estuario de Bahía Blanca se han realizado algunos estudios previos respecto a la presencia y concentración de metales en **la fracción disuelta** (Botté *et al.*, 2007, 2008; Ferrer *et al.*, 2000), en la **fracción particulada** (Fernández Severini *et al.*, 2013) y **en ambas fracciones** (Andrade *et al.*, 2000; Botté, 2005; Fernández Severini *et al.*, 2009, 2011; Ferrer *et al.*, 2003; Marcovecchio *et al.*, 2010). La mayor parte de los estudios sobre metales en agua en el estuario de Bahía Blanca han sido realizados en ambientes submareales, con sólo algunos estudios en el agua subsuperficial durante la marea de inundación sobre las **planicies intermareales**.

En **este capítulo** se muestran los resultados de la concentración de los metales en la fracción disuelta y particulada del agua subsuperficial obtenida en la zona intermareal costera. Se discute la distribución de los mismos en ambas fracciones y la influencia que los parámetros fisicoquímicos tienen en la distribución y concentración de los metales.

Materiales y métodos

Los resultados de las concentraciones de metales y de las variables fisicoquímicas se obtuvieron según protocolos para el procesamiento de las muestras, detallados en Capítulo 2, Sección: *Protocolos de laboratorio y determinación de analitos*.

Los valores de metales obtenidos en las fracciones, disuelta y particulada, agrupando los datos por **sitio y fecha de muestreo**, fueron analizados para evaluar posibles tendencias en la **distribución espacial y temporal** de los metales. Los parámetros fisicoquímicos fueron evaluados de igual manera. Todos los datos fueron tratados estadísticamente con el programa *StatSoft Statistica 7* según el esquema presentado en el Capítulo 2, Sección: *Análisis de los datos obtenidos*.

Todos los datos obtenidos se expresaron con dos cifras significativas. Los datos de salinidad se midieron usando la Escala Práctica de Salinidad, mientras que los **coeficientes de variación (CV)** fueron usados para estimar la variabilidad de los parámetros fisicoquímicos. Los **coeficientes de partición** de los metales se determinaron según Tang *et al.* (2002) con la siguiente ecuación (expresada en escala logarítmica):

$$\text{Log}_{10} Kd = \frac{[M_{PART}]}{[M_{DIS}]} \quad \text{Ecuación 2}$$

donde M_{PART} es la concentración del metal en la fracción particulada ($\mu\text{g}/\text{kg}$) y M_{DIS} es la concentración del metal en la fracción disuelta ($\mu\text{g}/\text{l}$).

Resultados

Agua subsuperficial

Fracción disuelta

En la Figura 3.1 se muestran los resultados del total de datos obtenidos durante el período de muestreo. Las Tablas 3.1 y 3.2 detallan los valores medios de los metales disueltos (Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb y Zn) según **sitio de muestreo y fecha del año**, sus desvíos estándar y los valores máximos y mínimos registrados.

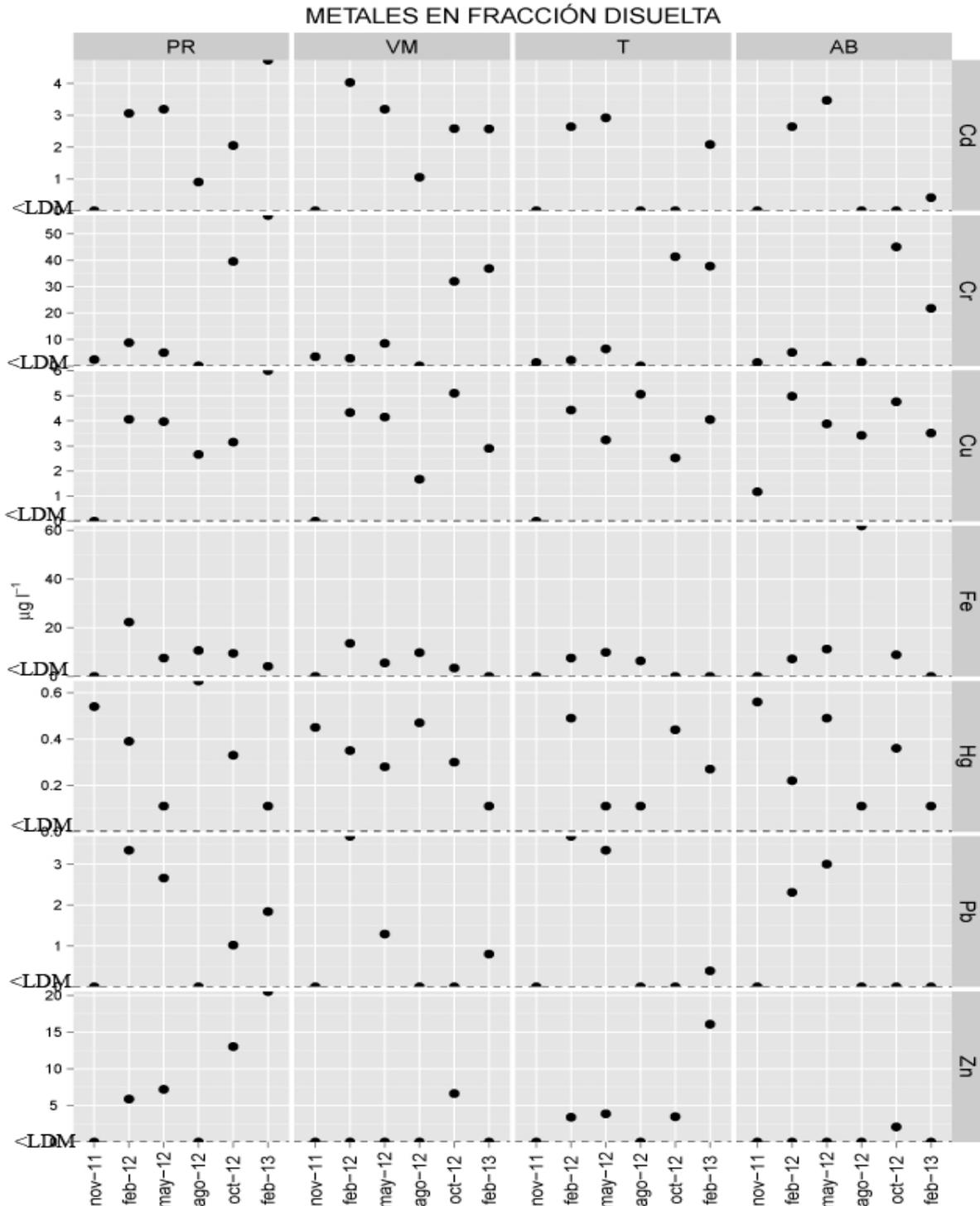


Figura 3.1. Datos de cada metal en la fracción disuelta, en $\mu\text{g/l}$, según sitio y fecha de muestreo. No se graficaron los datos de Ni debido a que todos los valores se encontraron por debajo del límite de detección del método. Los sitios de muestreo así dispuestos se corresponden con los datos obtenidos desde la zona externa (PR) hacia la zona interna (AB) estudiada del estuario. <LDM: debajo del límite de detección del método. PR: Puerto Rosales; VM: Villa del Mar; T: Termoeléctrica; AB: Almirante Brown.

Tabla 3.1. Concentraciones medias de los metales disueltos obtenidos durante el período 2011-2013, agrupados por sitio de muestreo. Los sitios de muestreo así dispuestos se corresponden con los datos obtenidos desde la zona externa (PR) hacia la zona interna (AB) estudiada del estuario. <LDM: debajo del límite de detección del método. PR: Puerto Rosales; VM: Villa del Mar; T: Termoeléctrica; AB: Almirante Brown; DS: desvío estándar.

| SITIO DE MUESTREO Y ESTADÍSTICA | | METALES EN FRACCIÓN DISUELTA (µg/l) | | | | | | | |
|---------------------------------|------------------|-------------------------------------|-----------|-------------|-------------|----------------|------|-------------|--------------|
| | | Cd | Cr | Cu | Fe | Hg | Ni | Pb | Zn |
| PR | VALOR MEDIO ± DS | 2,3 ±1,7 | 19 ±24 | 3,3 ±1,9 | 9,3 ±7,2 | 0,36 ±0,22 | <LDM | 1,5 ±1,3 | 8,0 ±7,6 |
| | MÁXIMO | 4,7 | 57 | 6,0 | 22 | 0,65 | <LDM | 3,3 | 21 |
| | MÍNIMO | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM |
| VM | VALOR MEDIO ± DS | 2,3 ±1,4 | 14 ±16 | 3,1 ±1,8 | 5,9 ±4,8 | 0,33 ±0,13 | <LDM | 1,1 ±1,4 | 1,8 ±2,4 |
| | MÁXIMO | 4,0 | 37 | 5,1 | 13,6 | 0,47 | <LDM | 3,7 | 6,6 |
| | MÍNIMO | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM |
| T | VALOR MEDIO ± DS | 1,3 ±1,4 | 15 ±19 | 3,3 ±1,7 | 4,7 ±3,7 | 0,28 ± 0,18 | <LDM | 1,3 ±1,7 | 4,7 ±5,7 |
| | MÁXIMO | 2,9 | 41 | 5,1 | 9,9 | 0,49 | <LDM | 3,7 | 16 |
| | MÍNIMO | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM |
| AB | VALOR MEDIO ± DS | 1,1 ±1,5 | 13 ±18 | 3,6 ±1,4 | 15 ±23 | 0,31 ± 0,19 | <LDM | 1,0 ±1,3 | 1,0 ±0,52 |
| | MÁXIMO | 3,5 | 45 | 5,0 | 62 | 0,56 | <LDM | 3,0 | 2,1 |
| | MÍNIMO | <LDM | <LDM | 1,2 | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM |

CAPÍTULO 3 – DINÁMICA DE METALES DISUELTOS Y PARTICULADOS

Tabla 3.2. Concentraciones medias de los metales disueltos obtenidos en los cuatro sitios de muestreo, agrupados por fecha de muestreo. <LDM: debajo del límite de detección del método. PR: Puerto Rosales; VM: Villa del Mar; T: Termoeléctrica; AB: Almirante Brown; DS: desvío estándar.

| FECHA DE MUESTREO Y ESTADÍSTICA | | METALES EN FRACCIÓN DISUELTA (µg/l) | | | | | | | |
|---------------------------------|------------------|-------------------------------------|------------|------------|----------|------------|------|------------|----------|
| | | Cd | Cr | Cu | Fe | Hg | Ni | Pb | Zn |
| NOVIEMBRE 2011 | VALOR MEDIO ± DS | <LDM | 2,1 ±1,1 | 0,46 ±0,48 | <LDM | 0,52 ±0,06 | <LDM | <LDM | <LDM |
| | MÁXIMO | <LDM | 3,5 | 1,2 | <LDM | 0,56 | <LDM | <LDM | <LDM |
| | MÍNIMO | <LDM | 1,3 | <LDM | <LDM | 0,45 | <LDM | <LDM | <LDM |
| FEBRERO 2012 | VALOR MEDIO ± DS | 3,1 ±0,66 | 4,7 ±3,0 | 4,5 ±0,39 | 13 ±7,1 | 0,36 ±0,11 | <LDM | 3,3 ±0,65 | 2,7 ±2,4 |
| | MÁXIMO | 4,0 | 8,8 | 5,0 | 22 | 0,49 | <LDM | 3,7 | 5,9 |
| | MÍNIMO | 2,6 | 2,2 | 4,1 | 7,2 | 0,22 | <LDM | 2,3 | <LDM |
| MAYO 2012 | VALOR MEDIO ± DS | 3,2 ±0,23 | 5,1 ±3,4 | 3,8 ±0,40 | 8,5 ±2,5 | 0,25 ±0,18 | <LDM | 2,6 ±0,9 | 3,2 ±3,0 |
| | MÁXIMO | 3,5 | 8,5 | 4,2 | 11 | 0,49 | <LDM | 3,3 | 7,2 |
| | MÍNIMO | 2,9 | <LDM | 3,2 | 5,5 | 0,11 | <LDM | 1,3 | <LDM |
| AGOSTO 2012 | VALOR MEDIO ± DS | 0,53 ±0,51 | 0,69 ±0,50 | 3,2 ±1,4 | 22 ±27 | 0,34 ±0,27 | <LDM | <LDM | <LDM |
| | MÁXIMO | 1,1 | 1,4 | 5,1 | 62 | 0,65 | <LDM | <LDM | <LDM |
| | MÍNIMO | <LDM | <LDM | 1,7 | 6,4 | 0,11 | <LDM | <LDM | <LDM |
| OCTUBRE 2012 | VALOR MEDIO ± DS | 1,2 ±1,3 | 39 ±5,5 | 3,9 ±1,2 | 5,8 ±3,9 | 0,36 ±0,06 | <LDM | 0,40 ±0,41 | 6,3 ±4,9 |
| | MÁXIMO | 2,6 | 45 | 5,1 | 9,5 | 0,44 | <LDM | 1,0 | 13 |
| | MÍNIMO | <LDM | 32 | 2,5 | <LDM | 0,30 | <LDM | <LDM | 2,1 |
| FEBRERO 2013 | VALOR MEDIO ± DS | 2,4 ±1,8 | 38 ±14 | 4,1 ±1,3 | 2,2 ±1,3 | 0,15 ±0,08 | <LDM | 0,80 ±0,74 | 9,5 ±10 |
| | MÁXIMO | 4,7 | 57 | 6,0 | 4,1 | 0,27 | <LDM | 1,8 | 21 |
| | MÍNIMO | 0,41 | 22 | 2,9 | <LDM | 0,11 | <LDM | <LDM | <LDM |

Los valores promedio de **Cd disuelto** registraron mayores concentraciones en los **sitios** más externos evaluados del estuario (PR y VM) (Tabla 3.1). Sin embargo, no presentaron diferencias significativas ($p=0,40$). **Temporalmente**, tanto febrero 2012, mayo 2012 y febrero 2013 resultaron con mayores niveles respecto de noviembre 2011 y agosto 2012 ($p=0,02$) (Tabla 3.2). El **valor máximo** de Cd disuelto se registró en PR en febrero 2013 ($4,7 \mu\text{g/l}$) (Figura 3.1).

El **Cr disuelto** presentó una concentración mayor (un 35,7%) en el punto más externo estudiado del estuario (PR) (Figura 3.1), pero sin diferencias significativas entre las concentraciones promedio de los cuatro sitios evaluados ($p=0,95$). Una **tendencia temporal** se observó, con un incremento en más de 1140% en las concentraciones detectadas en las dos últimas **fechas de muestreo**, registrándose diferencias significativas entre éstas (octubre 2012 y febrero 2013) respecto de las fechas previas ($p=0,0010$). El **valor máximo** se registró en PR en febrero 2013 ($57 \mu\text{g/l}$) (Figura 3.1).

Las concentraciones promedio de **Cu disuelto** fluctuaron dentro del mismo rango entre los **sitios de muestreo** sin diferencias significativas ($p=0,95$) (Tabla 3.1), mientras que en la distribución **temporal** se registró una mayoría de valores inferiores al LDM en noviembre 2011 respecto a las posteriores **fechas de muestreo**. Aunque no se obtuvieron diferencias significativas ($p=0,075$), estas disparidades pudieron observarse en la Figura 3.1. El **valor máximo** se registró en PR en febrero 2013 ($6,0 \mu\text{g/l}$) (Figura 3.1).

Se registró un valor extremo de **Fe disuelto** en la zona interna estudiada del estuario (AB) (Figura 3.1), mientras que las concentraciones promedio de este metal presentaron mayores niveles en PR y AB, aunque sin diferencias significativas ($p=0,47$) (Tabla 3.1). La distribución de las concentraciones promedio de Fe según las **fechas de muestreo**, registró mínimos valores en noviembre 2011, un aumento en febrero 2012 y nuevamente bajos valores en febrero 2013 (Figura 3.1). El **valor máximo** se registró en AB en agosto 2012 ($62 \mu\text{g/l}$) (Figura 3.1).

Las concentraciones promedio de **Hg en la fracción disuelta** tuvieron una leve tendencia hacia mayores valores en los **sitios** de la zona externa evaluada dentro del estuario (Tabla 3.1), aunque sin diferencias significativas ($p=0,93$). Aún con concentraciones superiores de Hg disuelto en noviembre 2011, tampoco se encontraron diferencias entre las **fechas de muestreo** ($p=0,09$). El **valor máximo** se registró en PR en agosto 2012 ($0,65 \mu\text{g/l}$) (Figura 3.1).

No se analizaron los niveles **Mn en la fracción disuelta** debido a que el elemento forma complejos inestables al pH de trabajo en el laboratorio (pH 4).

La distribución en espacio y tiempo de las concentraciones de **Ni disuelto** no fue analizada debido a que las concentraciones fueron inferiores al LDM durante todo el período de estudio.

Los valores de **Pb en la fracción disuelta** presentaron concentraciones inferiores al LDM en más de un 40% de los casos. Los valores registrables fluctuaron dentro de igual rango entre los sitios de muestreo (Figura 3.1). Tendencias a **nivel temporal** indicaron promedios mínimos en noviembre 2011, con aumento en las concentraciones en febrero y mayo 2012 y una nueva caída de las concentraciones en agosto 2012 (Tabla 3.2). El **valor máximo** se registró tanto en VM como en T en febrero 2012 ($3,7 \mu\text{g/l}$) (Figura 3.1).

El **Zn disuelto** presentó concentraciones inferiores al LDM en más de un 40% de los casos. La mayor cantidad de datos registrables se presentaron en los **sitios de muestreo** PR y T, con mayores concentraciones en promedio en el sitio más externo estudiado dentro del estuario (PR) (Tabla 3.1). Temporalmente, se observaron aumentos, en promedio, en los niveles de Zn en las dos últimas **fechas de muestreo** (Tabla 3.2). El **valor máximo** se registró en PR en febrero 2013 (21 µg/l) (Figura 3.1).

De acuerdo a los datos obtenidos de metales disueltos según **distribución espacial en el EBB**, se puede destacar que la mayoría de los metales evaluados mostraron concentraciones mayores (leve a moderadamente) en el **sitio PR**.

Fracción particulada

En la Figura 3.2 se muestran los resultados del total de datos obtenidos durante el período de muestreo. Las Tablas 3.3 y 3.4 detallan los valores medios de los metales particulados según **sitio y fecha de muestreo**, sus desvíos estándar y los valores máximos y mínimos registrados.

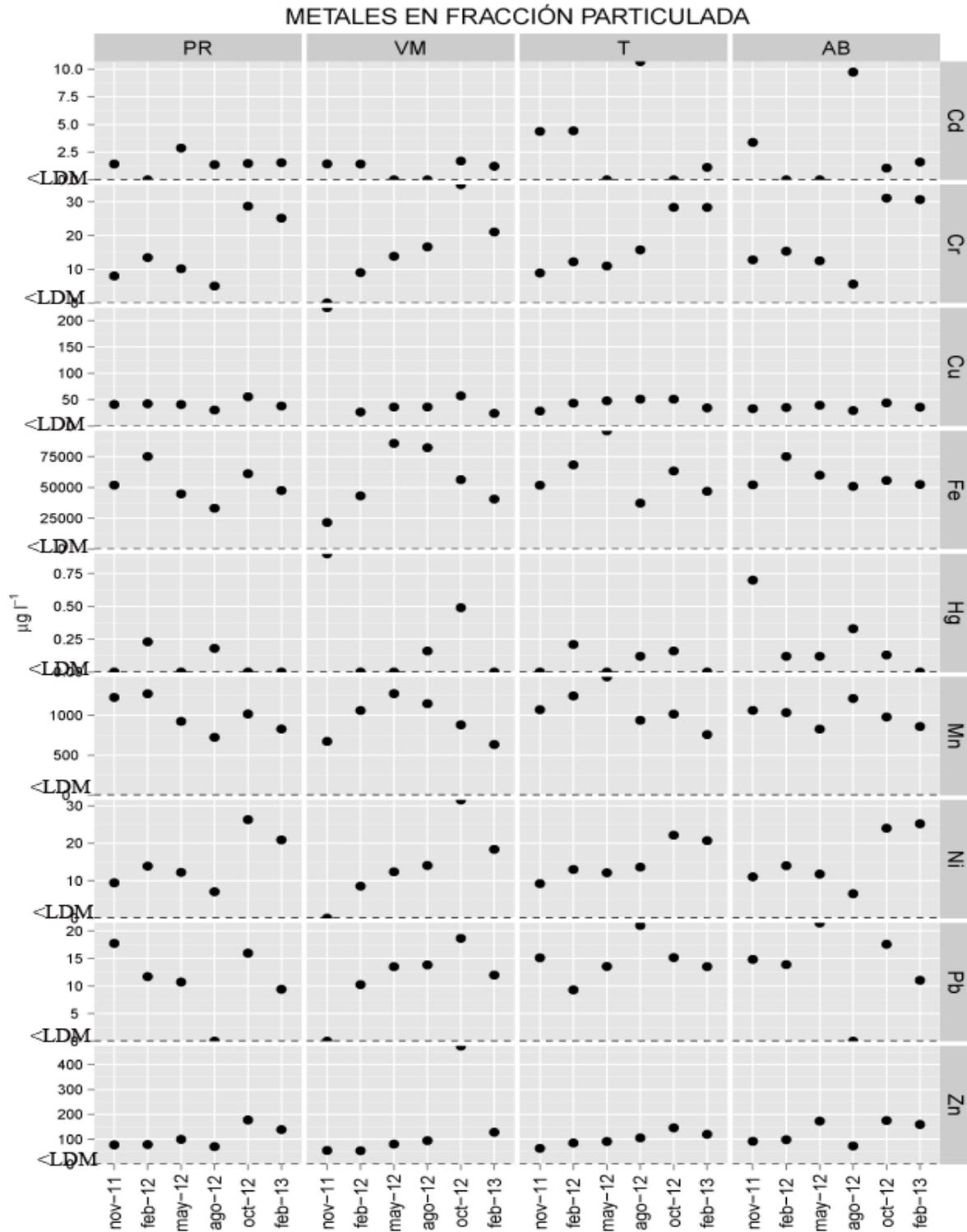


Figura 3.2. Datos de cada metal en la fracción particulada, en $\mu\text{g/g}$, según sitio y fecha de muestreo. Los sitios de muestreo así dispuestos se corresponden con los datos obtenidos desde la zona externa (PR) hacia la zona interna estudiada (AB). <LDM: debajo del límite de detección del método. PR: Puerto Rosales; VM: Villa del Mar; T: Termoeléctrica; AB: Almirante Brown.

Tabla 3.3. Concentraciones medias de los metales particulados, µg/g, según sitio de muestreo. Los valores de Fe se expresan en mg/g. Los sitios de muestreo así dispuestos se corresponden con los datos obtenidos desde la zona externa (PR) hacia la zona interna estudiada (AB). <LDM: debajo del límite de detección del método; PR: Puerto Rosales; VM: Villa del Mar; T: Termoeléctrica; AB: Almirante Brown; DS: desvío estándar.

| SITIO DE MUESTREO Y ESTADÍSTICA | | METALES EN FRACCIÓN PARTICULADA (µg/g) | | | | | | | | |
|---------------------------------|------------------|--|------------|------------|-----------|---------------|--------------|------------|------------|-------------|
| | | Cd | Cr | Cu | Fe (mg/g) | Hg | Mn | Ni | Pb | Zn |
| PR | VALOR MEDIO ± DS | 1,5 ±0,8 | 15 ±9,7 | 41 ±8,2 | 52 ±14 | 0,10 ±0,09 | 997 ±217 | 15 ±7,3 | 12 ±4,7 | 107 ±42 |
| | MÁXIMO | 2,9 | 29 | 55 | 75 | 0,23 | 1269 | 26 | 18 | 178 |
| | MÍNIMO | <LDM | 5,0 | 30 | 33 | 0,04 | 723 | 7,1 | 4,6 | 71 |
| VM | VALOR MEDIO ± DS | 1,1 ±0,52 | 16 ±11 | 67 ±78 | 55 ±25 | 0,28 ±0,35 | 944 ±259 | 15 ±9,4 | 12 ±4,6 | 148 ±162 |
| | MÁXIMO | 1,7 | 35 | 224 | 86 | 0,90 | 1271 | 32 | 19 | 474 |
| | MÍNIMO | <LDM | 1,1 | 24 | 22 | 0,04 | 634 | 4,5 | 4,6 | 54 |
| T | VALOR MEDIO ± DS | 3,6 ±3,9 | 17 ±8,8 | 43 ±9,3 | 61 ±21 | 0,11 ±0,07 | 1083 ±251 | 15 ±5,1 | 15 ±3,8 | 102 ±29 |
| | MÁXIMO | 11 | 28 | 51 | 96 | 0,21 | 1480 | 22 | 21 | 146 |
| | MÍNIMO | <LDM | 8,9 | 28 | 37 | 0,04 | 758 | 9,2 | 9,3 | 64 |
| AB | VALOR MEDIO ± DS | 2,8 ±3,6 | 18 ±11 | 36 ±5,1 | 58 ±9 | 0,24 ±0,25 | 995 ±141 | 15 ±7,5 | 14 ±5,8 | 129 ±46 |
| | MÁXIMO | 9,7 | 31 | 44 | 75 | 0,70 | 1210 | 25 | 21 | 175 |
| | MÍNIMO | <LDM | 5,6 | 29 | 51 | 0,04 | 827 | 6,5 | 4,6 | 74 |

Tabla 3.4. Concentraciones medias de los metales particulados, µg/g, según fecha de muestreo. Los valores de Fe se expresan en mg/g. <LDM: debajo del límite de detección del método; PR: Puerto Rosales; VM: Villa del Mar; T: Termoeléctrica; AB: Almirante Brown; DS: desvío estándar.

| FECHA DE MUESTREO Y ESTADÍSTICA | | METALES EN FRACCIÓN PARTICULADA (µg/g) | | | | | | | | |
|---------------------------------|------------------|--|----------|---------|-----------|----------------|-----------|--------------|---------|----------|
| | | Cd | Cr | Cu | Fe (mg/g) | Hg | Mn | Ni | Pb | Zn |
| NOVIEMBRE 2011 | VALOR MEDIO ± DS | 2,7 ±1,5 | 7,7 ±4,9 | 82 ±95 | 44 ±15 | 0,55 ±0,4 5 | 1010 ±230 | 8,5 ±2,8 | 13 ±5,8 | 72 ±16 |
| | MÁXIMO | 4,4 | 13 | 224 | 52 | 0,90 | 1220 | 11 | 18 | 92 |
| | MÍNIMO | 1,4 | 1,1 | 28 | 22 | <LDM | 670 | 4,5 | 4,6 | 55 |
| FEBRERO 2012 | VALOR MEDIO ± DS | 1,7 ±1,9 | 13 ± 2,5 | 37 ±7,7 | 65 ±15 | 0,15 ±0,0 9 | 1150 ±120 | 12 ±2,6 | 11 ±2,0 | 79 ±18 |
| | MÁXIMO | 4,4 | 15 | 43 | 75 | 0,23 | 1270 | 14 | 14 | 98 |
| | MÍNIMO | <LDM | 9,3 | 26 | 43 | <LDM | 1030 | 8,5 | 9,3 | 54 |
| MAYO 2012 | VALOR MEDIO ± DS | 1,1 ±1,2 | 12 ±1,6 | 41 ±5,0 | 72 ±23 | 0,06 ±0,0 4 | 1130 ±300 | 12 ±0,2 5 | 15 ±4,6 | 110 ±42 |
| | MÁXIMO | 2,9 | 14 | 48 | 96 | 0,12 | 1480 | 12 | 21 | 170 |
| | MÍNIMO | <LDM | 10 | 36 | 45 | <LDM | 830 | 12 | 11 | 81 |
| AGOSTO 2012 | VALOR MEDIO ± DS | 5,6 ±5,4 | 11 ± 6,3 | 37 ±10 | 51 ± 22 | 0,20 ±0,0 9 | 1000 ±220 | 10 ±4,1 | 11 ±7,9 | 86 ±17 |
| | MÁXIMO | 11 | 17 | 51 | 82 | 0,33 | 1210 | 14 | 21 | 106 |
| | MÍNIMO | <LDM | 5,0 | 29 | 33 | 0,12 | 720 | 6,5 | 4,6 | 71 |
| OCTUBRE 2012 | VALOR MEDIO ± DS | 1,2 ±0,5 3 | 31 ± 3,1 | 52 ±6,0 | 59 ±4 | 0,21 ±0,2 0 | 970 ±64 | 26 ±4,1 | 17 ±1,6 | 240 ±150 |
| | MÁXIMO | 1,7 | 35 | 57 | 63 | 0,49 | 1020 | 32 | 19 | 474 |
| | MÍNIMO | <LDM | 28 | 44 | 56 | <LDM | 880 | 22 | 15 | 150 |
| FEBRERO 2013 | VALOR MEDIO ± DS | 1,4 ±0,2 3 | 26 ± 4,2 | 33 ±6,1 | 47 ±5 | <LDM | 770 ±100 | 21 ±2,8 | 12 ±1,7 | 140 ±17 |
| | MÁXIMO | 1,6 | 31 | 38 | 52 | - | 860 | 25 | 14 | 160 |
| | MÍNIMO | 1,1 | 21 | 24 | 41 | - | 630 | 18 | 9,4 | 120 |

Los valores promedio de **Cd particulado** mostraron mayores concentraciones en los **sitios de muestreo** ubicados en la zona mas interna evaluada del estuario (T y AB) aunque sin diferencias estadísticamente significativas ($p=0,38$) (Tabla 3.3). **Temporalmente**, se observó una tendencia de mayores valores promedio en agosto 2012 ($p=0,14$) (Tabla 3.4). El **valor máximo** se registró en T en agosto 2012 ($11 \mu\text{g/g}$) (Figura 3.2).

Los valores promedio de **Cr particulado** entre los **sitios de muestreo** fluctuaron dentro de un mismo rango de concentraciones, sin diferencias significativas ($p=0,96$). Entre las **fechas de muestreo**, se observaron máximas concentraciones promedio de Cr en las dos últimas fechas (octubre 2012 y febrero 2013) (Tabla 3.4) ($p<0,0010$). El **valor máximo** se registró en VM en octubre 2012 ($35 \mu\text{g/g}$) (Figura 3.2).

La distribución de los promedios de **Cu particulado** entre los **sitios de muestreo** incluyó promedios máximos en VM y mínimos en AB, aunque sin diferencias significativas ($p=0,53$) (Tabla 3.3). Las concentraciones promedio de Cu entre las **fechas de muestreo** tuvieron una tendencia de máximos en noviembre 2011 y octubre 2012 ($p=0,53$). El **valor máximo** se registró en VM en noviembre 2011 ($224 \mu\text{g/g}$) (Figura 3.2).

Los niveles promedio de **Fe particulado** en los **sitios de muestreo** presentaron una tendencia de concentraciones crecientes desde la zona externa hacia la interna evaluada dentro del estuario (AB y T), aunque sin diferencias estadísticas ($p=0,87$) (Tabla 3.3). **Temporalmente**, se observaron fluctuaciones en las fechas de muestreo con un promedio mínimo en noviembre 2011, aumentos en febrero 2012 y mayo 2012 y una nueva disminución en febrero 2013, sin diferencias significativas ($p=0,16$) (Tabla 3.4). El **valor máximo** se registró en T en mayo 2012 ($96 \mu\text{g/g}$) (Figura 3.2).

Las concentraciones promedio de **Hg particulado** entre los sitios de muestreo no mostraron una tendencia definida ($p=0,44$) (Tabla 3.3). **Temporalmente**, se registraron promedios máximos en noviembre 2011 respecto a febrero 2012 y mayo 2012 ($p=0,02$) (Tabla 3.4). El **valor máximo** se registró en VM en noviembre 2011 ($0,90 \mu\text{g/g}$) (Figura 3.2).

La concentraciones promedio de **Mn particulado** fluctuaron dentro de igual rango entre los **sitios de muestreo**, sin diferencias significativas ($p=0,75$). **Temporalmente**, se observaron mínimas concentraciones promedio en la última **fecha de muestreo** (febrero 2013) ($p=0,13$) (Tabla 3.4). El **valor máximo** se registró en T en mayo 2012 ($1480 \mu\text{g/g}$) (Figura 3.2).

El **Ni particulado** presentó rangos de concentraciones promedio similares entre los **sitios de muestreo** ($p=0,98$). **Temporalmente**, hacia las dos últimas fechas de muestreo (octubre 2012 y febrero 2013), se registraron las concentraciones promedio máximas ($p=0,0010$) (Tabla 3.4). El **valor máximo** se registró en VM en octubre 2012 ($32 \mu\text{g/g}$) (Figura 3.2).

Las concentraciones promedio de **Pb particulado** presentaron pequeñas variaciones entre los **sitios de muestreo**, con aumentos desde la zona externa hacia la interna evaluada, pero sin diferencias significativas ($p=0,68$) (Tabla 3.3). A **nivel temporal**, se registró sólo un leve aumento en valores promedios correspondiente a octubre 2012 pero sin diferencias estadísticas ($p=0,43$) (Tabla 3.4). Los **máximos valores** se observaron en los dos sitios de la zona interna evaluada: AB en mayo 2012 ($21 \mu\text{g/g}$) y T en agosto 2012 ($21 \mu\text{g/g}$) (Figura 3.2).

Los valores medios de **Zn particulado según los sitios de muestreo** presentaron mayores niveles en VM (un 50% más respecto a los sitios restantes), pero sin diferencias significativas ($p=0,79$) (Tabla 3.3). **Temporalmente**, se observaron aumentos en los valores promedio hacia las dos últimas fechas de muestreo, con máximos en octubre 2012 ($p=0,02$) (Tabla 3.4). El **valor máximo** se registró en VM en octubre 2012 (474 $\mu\text{g/g}$) (Figura 3.2).

De acuerdo a los datos obtenidos de metales en la fracción particulada, y según distribución espacial en el EBB, se puede destacar que la mayoría de los metales evaluados mostraron concentraciones mayores (leve a moderadamente) en los **sitios VM y T**.

Partición de los metales en el agua subsuperficial

Los valores de **partición de los metales entre la fracción disuelta y particulada** se muestran en la Tabla 3.5, conjuntamente con los valores máximos y mínimos registrados para dicha partición. Se observó un **mayor Log_{10}Kd promedio para Fe**, indicando la mayor afinidad de este metal por la fracción particulada. El orden general de los Log_{10}Kd para los metales estudiados, teniendo en cuenta los valores medios, fue: Fe (6,7) > Zn (4,3) > Cu (4) > Pb (3,8) > Cr (3,2) > Cd (2,7) > Hg (2,6). No se registraron diferencias significativas para los Log_{10}Kd de cada uno de los metales entre los sitios de muestreo (todos con un $p>0,38$). Los valores de Log_{10}Kd para Ni no se calcularon debido a que el total de datos para la fracción disuelta de Ni estuvo por debajo del límite de detección del método, mientras que los valores de Log_{10}Kd para Mn tampoco se calcularon debido a que la determinación de este metal en la fracción disuelta no se realizó por incompatibilidad del método.

Tabla 3.5. Partición de los metales entre fracción disuelta y particulada de acuerdo al sitio de muestreo. DS: desvío estándar. n.d.: no determinado debido a que alguno de los valores necesarios para la ecuación es inferior al límite de detección del método.

| SITIO Y FECHA DE MUESTREO | | Log ₁₀ Kd (l/Kg.) | | | | | | |
|---------------------------|-----------------|------------------------------|------------|----------|------------|------------|------------|------------|
| | | Cd | Cr | Cu | Fe | Hg | Pb | Zn |
| PR | noviembre 2011 | n.d | 3,5 | n.d | n.d | 1,9 | n.d | n.d |
| | febrero 2012 | 2,2 | 3,2 | 4,0 | 6,5 | 2,8 | 3,5 | 4,1 |
| | mayo 2012 | 3,0 | 3,3 | 4,0 | 6,8 | n.d | 3,6 | 4,1 |
| | agosto 2012 | 3,2 | n.d | 4,1 | 6,5 | 2,4 | n.d | n.d |
| | octubre 2012 | 2,9 | 2,9 | 4,2 | 6,8 | 2,1 | 4,2 | 4,1 |
| | febrero 2013 | 2,5 | 2,6 | 3,8 | 7,1 | n.d | 3,7 | 3,8 |
| | | | | | | | | |
| VM | noviembre 2011 | n.d | 2,5 | n.d | n.d | 3,3 | n.d | n.d |
| | febrero 2012 | 2,5 | 3,5 | 3,8 | 6,5 | 2,1 | 3,4 | n.d |
| | mayo 2012 | 2,2 | 3,2 | 3,9 | 7,2 | 2,2 | 4,0 | n.d |
| | agosto 2012 | 2,7 | n.d | 4,3 | 6,9 | 2,5 | n.d | n.d |
| | octubre 2012 | 2,8 | 3,0 | 4,0 | 7,2 | 3,2 | n.d | 4,9 |
| | febrero 2013 | 2,7 | 2,8 | 3,9 | n.d | n.d | 4,2 | n.d |
| | | | | | | | | |
| T | noviembre 2011 | n.d | 3,8 | n.d | n.d | 3,1 | n.d | n.d |
| | febrero 2012 | 3,2 | 3,7 | 4,0 | 7,0 | 2,7 | 3,4 | 4,4 |
| | mayo 2012 | 2,2 | 3,2 | 4,2 | 7,0 | n.d | 3,6 | 4,4 |
| | agosto 2012 | n.d | n.d | 4,0 | 6,8 | n.d | n.d | n.d |
| | octubre 2012 | n.d | 2,8 | 4,3 | n.d | 2,6 | n.d | 4,6 |
| | febrero 2013 | 2,7 | 2,9 | 3,9 | n.d | 2,6 | 4,5 | 3,9 |
| | | | | | | | | |
| AB | noviembre 2011 | n.d | 4,0 | 4,4 | n.d | n.d | n.d | n.d |
| | febrero 2012 | 2,3 | 3,5 | 3,8 | 7,0 | 2,6 | 3,8 | n.d |
| | mayo 2012 | 2,2 | n.d | 4,0 | 6,7 | 2,6 | 3,8 | n.d |
| | agosto 2012 | n.d | 3,6 | 3,9 | 5,9 | n.d | n.d | n.d |
| | octubre 2012 | n.d | 2,8 | 4,0 | 6,8 | 2,6 | n.d | 4,9 |
| | febrero 2013 | 3,6 | 3,1 | 4,0 | n.d | n.d | n.d | n.d |
| | | | | | | | | |
| Total | Promedio | 2,7 | 3,2 | 4 | 6,8 | 2,6 | 3,8 | 4,3 |
| | Máximo | 3,6 | 4 | 4,4 | 7,2 | 3,3 | 4,5 | 4,9 |
| | Mínimo | 2,2 | 2,5 | 3,8 | 5,9 | 1,9 | 3,4 | 3,8 |

Parámetros fisicoquímicos

Los valores y distribuciones totales de los parámetros fisicoquímicos obtenidos se detallan en la Figura 3.3. Las Tablas 3.6 y 3.7 corresponden a los valores medios de las distribuciones espaciales y temporales de los datos, sus desvíos estándar y los valores máximos y mínimos para cada tipo de distribución.

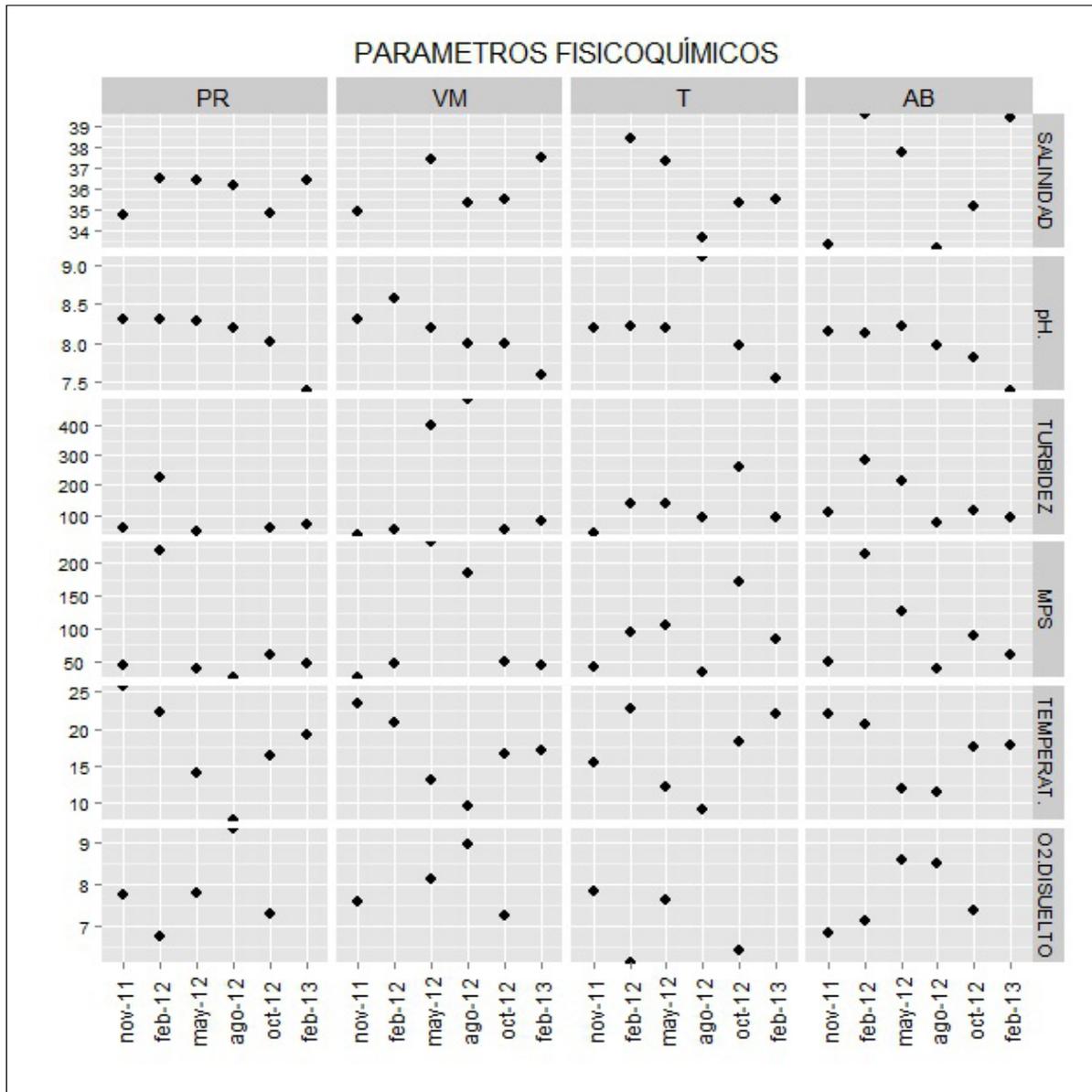


Figura 3.3. Datos de los parámetros fisicoquímicos según sitio y fecha de muestreo. Los sitios de muestreo así dispuestos se corresponden con los datos obtenidos desde la zona externa (PR) hacia la zona interna estudiada (AB). Los datos se expresan: Turbidez en u.n.t.; MPS en mg/g; Temperatura en °C; Oxígeno disuelto en mg/l: PR: Puerto Rosales; VM: Villa del Mar; T: Termoeléctrica; AB: Almirante Brown.

Tabla 3.6. Concentraciones medias de los parámetros fisicoquímicos, según sitio de muestreo. Los sitios de muestreo así dispuestos se corresponden con los datos obtenidos desde la zona externa (PR) hacia la zona interna estudiada (AB). DS: desvío estándar. PR: Puerto Rosales; VM: Villa del Mar; T: Termoeléctrica; AB: Almirante Brown.

| SITIO DE TOMA DE MUESTRA Y ESTADÍSTICA | | PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS | | | | | |
|--|-------------|---------------------------|-------|----------------|------------|--------|-------------------------|
| | | Salinidad | pH | Turbidez (unt) | MPS (mg/l) | T (°C) | Oxígeno disuelto (mg/l) |
| PR | VALOR MEDIO | 36 | 8,1 | 91 | 73 | 18 | 7,8 |
| | ± DS | ±0,82 | ±0,35 | ±76 | ±73 | ±6,4 | ±0,97 |
| | MÁXIMO | 36 | 8,3 | 230 | 220 | 26 | 9,3 |
| | MÍNIMO | 35 | 7,4 | 45 | 26 | 7,7 | 6,7 |
| VM | VALOR MEDIO | 36 | 8,1 | 180 | 97 | 17 | 8,0 |
| | ± DS | ±1,2 | ±0,33 | ±200 | ±87 | ±5,0 | ±0,75 |
| | MÁXIMO | 37 | 8,6 | 490 | 230 | 23 | 8,9 |
| | MÍNIMO | 35 | 7,6 | 49 | 43 | 9,6 | 7,2 |
| T | VALOR MEDIO | 36 | 8,2 | 130 | 88 | 17 | 7,0 |
| | ± DS | ±1,8 | ±0,51 | ±75 | ±50 | ±5,4 | ±0,86 |
| | MÁXIMO | 38 | 8,2 | 260 | 170 | 23 | 7,8 |
| | MÍNIMO | 34 | 7,4 | 92 | 33 | 9,2 | 6,1 |
| AB | VALOR MEDIO | 36 | 7,9 | 150 | 97 | 17 | 7,7 |
| | ± DS | ±2,9 | ±0,31 | ±83 | ±66 | ±4,4 | ±0,80 |
| | MÁXIMO | 40 | 9,1 | 286 | 210 | 22 | 8,6 |
| | MÍNIMO | 33 | 7,6 | 75 | 38 | 1 | 7,1 |

CAPÍTULO 3 – DINÁMICA DE METALES DISUELTOS Y PARTICULADOS

Tabla 3.7. Concentraciones medias de los parámetros fisicoquímicos, según fecha de muestreo. DS: desvío estándar; *indica falta del dato por problemas operativos.

| FECHA DE MUESTREO Y ESTADÍSTICA | | PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS | | | | | |
|---------------------------------|------------------|---------------------------|-----------|----------------|------------|----------|-------------------------|
| | | Salinidad | pH | Turbidez (unt) | MPS (mg/l) | T (°C) | Oxígeno disuelto (mg/l) |
| noviembre 2011 | VALOR MEDIO ± DS | 34 ±0,87 | 8,2 ±0,08 | 61 ±33 | 71 ±10 | 22 ±4,5 | 7,5 ±0,46 |
| | MÁXIMO | 35 | 8,3 | 110 | 50 | 26 | 7,8 |
| | MÍNIMO | 33 | 8,1 | 36 | 27 | 15 | 6,8 |
| febrero 2012 | VALOR MEDIO ± DS | 38 ±1,6 | 8,3 ±0,19 | 170 ±100 | 140 ±86 | 22 ±1,0 | 6,6 ±0,52 |
| | MÁXIMO | 40 | 8,6 | 290 | 220 | 23 | 7,1 |
| | MÍNIMO | 38 | 8,1 | 49 | 48 | 21 | 6,1 |
| mayo 2012 | VALOR MEDIO ± DS | 37 ±0,58 | 8,2 ±0,04 | 200 ±150 | 130 ±80 | 13 ±0,95 | 8,0 ±0,42 |
| | MÁXIMO | 38 | 8,3 | 400 | 230 | 14 | 8,6 |
| | MÍNIMO | 37 | 8,2 | 140 | 100 | 12 | 7,6 |
| agosto 2012 | VALOR MEDIO ± DS | 35 ±1,4 | 8,3 ±0,53 | 220 ±230 | 70 ±76 | 9,5 ±1,5 | 8,9 ±0,42 |
| | MÁXIMO | 36 | 9,1 | 490 | 180 | 11 | 9,3 |
| | MÍNIMO | 33 | 8,0 | 75 | 33 | 9,2 | 8,5 |
| octubre 2012 | VALOR MEDIO ± DS | 35 ±0,27 | 7,9 ±0,09 | 120 ±98 | 93 ±56 | 17 ±0,96 | 7,0 ±0,44 |
| | MÁXIMO | 35 | 8,0 | 260 | 170 | 18 | 7,3 |
| | MÍNIMO | 35 | 7,8 | 51 | 49 | 17 | 6,4 |
| febrero 2013 | VALOR MEDIO ± DS | 37 ±1,7 | 7,4 ±0,11 | 83 ±11 | 59 ±19 | 19 ±2,2 | * |
| | MÁXIMO | 39 | 7,6 | 93 | 85 | 22 | * |
| | MÍNIMO | 35 | 7,4 | 79 | 43 | 17 | * |

Los valores medios de **salinidad** fluctuaron dentro de iguales rangos en los cuatro sitios evaluados, con un bajo coeficiente de variación (CV: 4%) y sin diferencias significativas ($p=0,97$). En cada sitio, se observó una tendencia a la mayor variabilidad de los datos en la zona interna estudiada del estuario, siendo AB el sitio en el cual se encontró el valor más alto, de 40 (Figura 3.3). Las variaciones en promedio entre **fechas de muestreo** fue más pronunciada, siendo febrero 2012, mayo 2012 y febrero 2013 las fechas con las concentraciones de salinidad significativamente mayores ($p=0,002$) (Tabla 3.7).

Los distintos valores de **pH** entre los **sitios de muestreo** presentaron pequeñas variaciones (CV: 4,6%), con un máximo de 9,1 en AB mientras que en el promedio, las fluctuaciones ocurrieron dentro de similar rango ($p=0,71$) (Figura 3.3). La **distribución temporal** de los datos mostró una disminución hacia las dos últimas fechas de muestreo (octubre 2012 y febrero 2013), con mínimos significativos en las concentraciones de pH en febrero 2013 ($p=0,0007$) (Tabla 3.7).

Los valores promedio de **turbidez y MPS** mostraron fluctuaciones entre los **sitios de muestreo** y entre las **fechas de muestreo**, con grandes coeficientes de variación de los datos (CV: 86% y 74%) (Figura 3.3). Se encontraron además valores extremos de turbidez en VM (410 y 485 u.n.t), pero probablemente por los grandes desvíos estándar no se encontraron diferencias significativas ni entre los sitios de muestreo ($p=0,66$ para turbidez y $p=0,93$ para MPS), ni entre las fechas de muestreo ($p=0,40$ para turbidez y $p=0,20$ para MPS).

Los valores promedio de **temperatura** presentaron un coeficiente de variación del 29%, sin diferencias entre los **sitios de muestreo** ($p=0,98$), a excepción de un valor marcadamente inferior en T (15,4) (Figura 3.3). Los datos medios según las **fechas de muestreo** siguieron un patrón de distribución típico con valores significativamente menores en agosto 2012 ($p=0,000010$) (Tabla 3.7).

Los valores medios de **oxígeno disuelto** presentaron una **distribución temporal** en la cual los niveles fueron mínimos en febrero de 2012 y máximos en agosto de 2012, en concordancia con la época más cálida y más fría del **período de muestreo** respectivamente ($p=0,0002$) (Tabla 3.7). La distribución de los datos entre **los sitios de muestreo** registró puntos mínimos en T (6,1 y 6,4) sin diferencias significativas ($p=0,43$) (Figura 3.3).

Correlaciones entre los parámetros fisicoquímicos y los metales en el agua subsuperficial

Los análisis de correlación **entre las concentraciones de metales disueltos, particulados y los parámetros fisicoquímicos** se detallan en las Tablas 3.8, 3.9 y 3.10. En dichas tablas se subrayan las correlaciones estadísticamente significativas y se señalan, además, con asterisco las correlaciones que son significativas y superiores al 64%. No se correlacionaron los metales disueltos Ni, Pb y Zn debido a que más del 40 % de los datos tenían valores inferiores al LDM. Los análisis determinaron la existencia de algunas correlaciones significativas.

Se encontró una correlación positiva entre el **MPS y la turbidez** ($r^2: 0,87$), al igual que la relación que estos dos parámetros tuvieron con el **Fe particulado** ($r^2: 0,90$ y $r^2: 0,76$, respectivamente). Una correlación negativa presentaron la **temperatura** y el **oxígeno disuelto** ($r^2: -0,77$), al igual que entre el **MPS y Cd particulado** ($r^2: -0,70$) y entre el **Cr particulado y el pH** ($r^2: -0,65$). El **Cd disuelto se correlacionó positivamente con la salinidad** ($r^2: 0,72$). Una alta correlación significativa positiva se halló entre metales de la fracción particulada: **Zn y Cr** ($r^2: 0,87$), **Zn y Ni** ($r^2: 0,86$) y **Fe y Mn** ($r^2: 0,67$). La **fracción disuelta y particulada del Cr** se correlacionaron positivamente ($r^2: 0,66$) y estas dos fracciones también lo hicieron con el **Ni en el MPS** ($r^2: 0,71$ y $r^2: 0,97$ respectivamente).

Tabla 3.8. Correlaciones de los metales de la **fracción disuelta (Metal_d) versus la particulada (Metal_p)** (A) y entre **metales de igual fracción (B y C)**. Las correlaciones significativas se subrayan y las correlaciones significativas y con $r^2 > 0,64$ se resaltan con el asterisco (*).

A)

| | Cd_d | Cu_d | Cr_d | Fe_d | Hg_d |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Cd_p | -0,34 | 0,04 | -0,24 | -0,20 | -0,18 |
| Cu_p | -0,11 | 0,15 | 0,24 | -0,02 | 0,08 |
| Cr_p | 0,06 | <u>0,44</u> | <u>0,66*</u> | -0,24 | -0,29 |
| Fe_p | 0,25 | 0,11 | 0,15 | 0,24 | 0,08 |
| Hg_p | <u>-0,43</u> | -0,14 | 0,35 | 0,10 | <u>0,49</u> |
| Mn_p | 0,04 | -0,04 | -0,18 | 0,32 | 0,10 |
| Ni_p | 0,11 | <u>0,43</u> | <u>0,71*</u> | -0,22 | -0,31 |
| Pb_p | -0,21 | 0,03 | 0,01 | -0,18 | 0,13 |
| Zn_p | 0,09 | 0,37 | <u>0,53</u> | -0,17 | -0,27 |

B)

| | Cd_d | Cu_d | Cr_d | Fe_d | Hg_d |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Cd_d | | | | | |
| Cu_d | <u>0,54</u> | | | | |
| Cr_d | 0,18 | 0,32 | | | |
| Fe_d | 0,40 | 0,29 | -0,27 | | |
| Hg_d | -0,24 | <u>-0,44</u> | -0,40 | 0,04 | |

c)

| | Cd_p | Cu_p | Cr_p | Fe_p | Hg_p | Mn_p | Ni_p | Pb_p | Zn_p |
|--------|---------------------|--------|---------------------|---------------------|--------|--------|---------------------|--------------------|--------|
| Cd_p | | | | | | | | | |
| Cu_p | -0,02 | | | | | | | | |
| Cr_p | -0,17 | 0,26 | | | | | | | |
| Fe_p | <u>-0,51</u> | 0,26 | 0,31 | | | | | | |
| Hg_p | 0,18 | 0,21 | -0,18 | 0,001 | | | | | |
| Mn_p | -0,09 | 0,04 | -0,22 | <u>0,67*</u> | 0,03 | | | | |
| Ni_p | -0,17 | 0,33 | <u>0,97*</u> | 0,35 | -0,23 | -0,19 | | | |
| Pb_p | -0,16 | 0,34 | <u>0,45</u> | 0,31 | -0,09 | 0,07 | 0,38 | | |
| Zn_p | -0,10 | 0,36 | <u>0,87*</u> | 0,22 | -0,20 | -0,38 | <u>0,86*</u> | <u>0,54</u> | |

Tabla 3.9. Correlaciones entre los metales de la fracción disuelta (Metal_d) y la fracción particulada (Metal_p) y los parámetros fisicoquímicos. Las correlaciones significativas se subrayan y las correlaciones significativas y con $r^2 > 0,64$ se resaltan con el asterisco (*).

| | Salinidad | pH | Turbidez | MPS | Temperatura | Oxígeno disuelto |
|-----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| Cd_d | <u>0,72*</u> | 0,10 | 0,15 | 0,37 | -0,01 | 0,07 |
| Cd_p | -0,39 | 0,09 | <u>-0,62</u> | <u>-0,69*</u> | -0,01 | -0,08 |
| Cu_d | 0,36 | -0,08 | 0,16 | 0,23 | -0,01 | -0,27 |
| Cu_p | -0,21 | 0,21 | -0,01 | 0,15 | 0,10 | <u>-0,50</u> |
| Cr_d | 0,14 | <u>-0,58</u> | -0,01 | 0,28 | 0,36 | <u>-0,58</u> |
| Cr_p | 0,09 | <u>-0,65*</u> | 0,31 | <u>0,44</u> | 0,01 | -0,41 |
| Fe_d | 0,07 | 0,28 | 0,25 | 0,16 | <u>-0,42</u> | 0,35 |
| Fe_p | 0,36 | -0,09 | <u>0,76*</u> | <u>0,90*</u> | -0,02 | -0,26 |
| Hg_d | -0,20 | 0,32 | 0,20 | 0,12 | 0,26 | 0,01 |
| Hg_p | -0,34 | 0,11 | 0,13 | -0,07 | 0,07 | -0,28 |
| Pb_p | -0,05 | 0,34 | 0,37 | <u>0,46</u> | 0,04 | -0,14 |
| Mn_p | -0,20 | 0,05 | 0,18 | 0,29 | -0,14 | -0,14 |
| Ni_p | 0,20 | <u>-0,62</u> | 0,27 | <u>0,44</u> | 0,05 | -0,46 |
| Zn_p | 0,14 | <u>-0,57</u> | 0,18 | 0,29 | -0,14 | -0,29 |

Tabla 3.10. Correlaciones entre los **parámetros fisicoquímicos**. Las correlaciones significativas se subrayan y las correlaciones significativas y con $r^2 > 0,64$ se resaltan con el asterisco (*). MPS: material particulado en suspensión.

| | Salinidad | pH | Turbidez | MPS | Temperatura | Oxígeno disuelto |
|------------------|-------------|-------|--------------|-------|---------------|------------------|
| Salinidad | | | | | | |
| pH | -0,12 | | | | | |
| Turbidez | 0,41 | -0,17 | | | | |
| MPS | <u>0,45</u> | -0,16 | <u>0,87*</u> | | | |
| Temperatura | 0,06 | 0,07 | -0,17 | 0,13 | | |
| Oxígeno disuelto | -0,09 | 0,05 | -0,03 | -0,29 | <u>-0,77*</u> | |

Discusión

Fracción disuelta y particulada

Los metales en la **fracción particulada** exhibieron siempre valores más altos que la **fracción disuelta**. Sin embargo, las concentraciones de los metales de la fracción particulada tienden a fluctuar debido probablemente a una combinación de interacciones de las partículas en suspensión, la remineralización de la materia orgánica y la sedimentación (Colbert y McManus, 2005). La resuspensión de los sedimentos del fondo también podrían liberar metales desde el agua intersticial y hacia la columna de agua (Zhou *et al.*, 2003), para rápidamente, por equilibrio e interacciones, convertirse en una porción de la fracción particulada. Las actividades de dragado también contribuyen al aumento de los niveles del particulado. Todos estos procesos, que son comunes en los estuarios, contribuyen a la distribución y concentración de los metales en el EBB, aunque la ocurrencia de posibles fuentes antrópicas tampoco debe ser descartada.

Cadmio

La distribución de las concentraciones de **Cd disuelto** durante el **período de muestreo**, debido a una correlación positiva existente entre **el Cd disuelto y la salinidad** (r^2 : 0,72), podría relacionarse con la formación de **Cd-Cl complejos**. El Cd es conocido por formar complejos con aniones haluros. En el **agua de mar**, el cloruro es el anión más abundante y por lo tanto los Cd-Cl complejos llegan a ser muy importantes. Estos tienen una alta estabilidad y solubilidad (Du Laing *et al.*, 2009) y son los complejos con la forma más comúnmente encontrada en agua de mar, a pHs inferior a 9. El **Cd** puede formar varios tipos de **complejos** combinándose con más de un ión Cl⁻. Los más abundantes son el Cd-Cl² (57%), seguido por el Cd-Cl⁺ (39%) e incrementos en la salinidad generan complejos de más alto orden. Aproximadamente un 2% del Cd total inorgánico se encuentra en su forma iónica Cd²⁺. Esta proporción decrece si aumenta la salinidad (Sadiq, 1992).

Variaciones en la salinidad del ambiente, como lo observado durante las fechas de muestreo de esta tesis plantea cambios en la distribución del Cd disuelto, ya que a mayores salinidades se produce el aumento de las concentraciones de los principales cationes (*e.g.*: Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺) que luego compiten con el Cd por los sitios de adsorción en las partículas en suspensión (Tam y Wong, 1999). Similares comportamientos describiendo aumentos en la desorción del Cd de la fracción particulada a altas salinidades y mayores concentraciones de Cd disuelto se estudiaron en estuarios como el de Escalda en Bélgica y los Países Bajos (Gerringa *et al.*, 2001), el estuario Wenchang/Wenjiao (Fu *et al.*, 2013) y el estuario del Changjiang, ambos de China (Wang y Liu, 2003).

Por su parte, la relación inversa que se observa entre los **valores del Cd en la fracción particulada y el MPS** (r^2 : -0,69) podría ser consecuencia del llamado “**efecto de la concentración de partículas (p.c.e.)**”. Estudios realizados en aguas estuarinas proponen este efecto, en donde los **valores logarítmicos de los Kd de diferentes metales tienden a decrecer con concentraciones en aumento de los niveles logarítmicos del MPS en el ambiente** (ver Figura 3.4). Se atribuye esta relación a efectos heterogéneos que ocurren según el tamaño de las partículas del ambiente y su composición (incluyendo la presencia de materia orgánica coloidal).

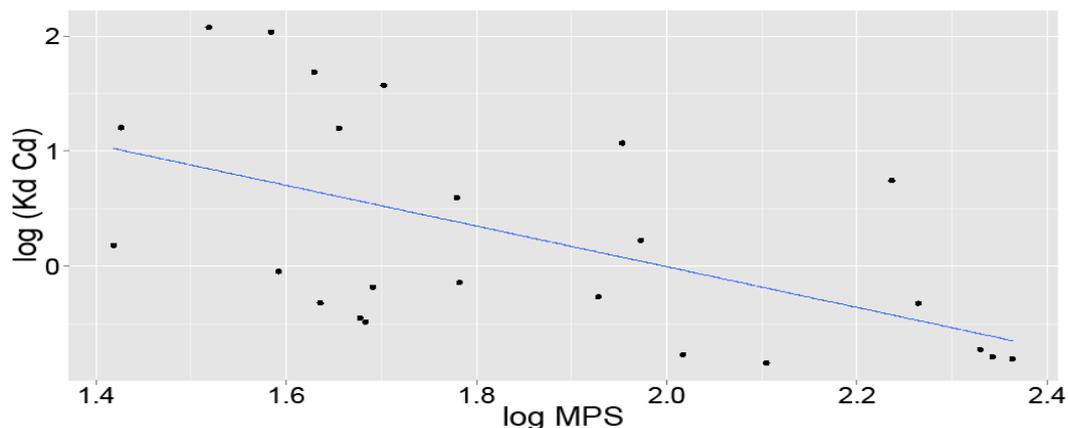


Figura 3.4 Correlación entre los niveles de Log del MPS y el Log Kd del Cd para el período de muestreo de 2011-2013.

Existen al menos **tres posibles causas para el efecto p.c.e.** (Benoit y Rosan, 1999). Una posibilidad es, si la ocurrencia de elevadas concentraciones de MPS se encuentra ligada a la incorporación de nuevos metales. Los sedimentos resuspendidos son heterogéneos y pueden estar compuestos por minerales arcillosos, óxidos de Fe y Mn, aluminosilicatos amorfos, calcita, apatita y detritos de material orgánico, entre otros. El MPS posee sitios de complejación para metales que están caracterizados con un rango de estabilidades, desde sitios que tienen bajas constantes de complejación (sitios débiles) y son más abundantes, hasta sitios que cuentan con altas constantes de complejación (sitios fuertes) (Dzombak y 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 estos se complejan progresivamente con los sitios más débiles. Así, los períodos de grandes niveles de MPS (siempre que estén ligados a mayores incorporaciones de metales), debido a la complejación a sitios débiles, se van a asociar a mayores niveles de metales disueltos y por lo tanto a menores valores de Kd.

La **segunda posible explicación al efecto p.c.e.** puede existir si períodos de altos niveles de MPS se encuentran ligados a grandes niveles de partículas de gran tamaño y menor superficie de área. El material particulado grueso posee menos lugares para complejar/adsorber metales. Descargas elevadas podrían ocasionar tanto altos niveles de MPS como la resuspensión de partículas de gran tamaño.

La **tercer hipótesis** se basa en que los filtros convencionales (aquellos con un poro nominal de 0,45 micras) 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. Existe la posibilidad de que variaciones sistemáticas en la cantidad de coloides con el MPS puedan explicar el p.c.e, debido a la alta afinidad entre el Cd y los ligandos de material orgánico presentes en la fracción disuelta (Valenta *et al.*, 1986).

Respecto a comparaciones con **estudios previos** en el EBB, los niveles de Cd reportados para ambas fracciones en esta tesis fueron superiores a los obtenidos previamente con igual metodología analítica. Valores de hasta 2,5 µg/l en zonas intermareales (Botté *et al.*, 2007) y de 4,1 µg/l en muestras de la zona submareal (Andrade *et al.*, 2000) habían sido encontrados en la fracción disuelta mientras que máximos de 1,4 µg/g (Ferrer *et al.*, 2000), 6,06 µg/g (Botté, 2005) y 10 µg/g (Andrade *et al.*, 2000) se hallaron previamente en la fracción particulada. La excepción fue un estudio que encontró altos niveles de Cd en la fracción particulada de las zona submareal de la parte interna del estuario (hasta 29 µg/g) pese a no detectar concentraciones de Cd en la fracción disuelta (Fernández Severini *et al.*, 2009).

También se realizaron comparaciones con **otros sistemas costeros expuestos al impacto antrópico**. Se encontraron similitudes con los niveles hallados en el estuario de los ríos Tinto y Odiel en España (Vicente-Martorell *et al.*, 2009), reconocido a nivel internacional como un sitio severamente contaminado con Cd, Cu y Mn, entre otros elementos (Sainz *et al.*, 2004 y las referencias en él). Las concentraciones medias de Cd disuelto fueron semejantes en ambos estuarios, mientras que las concentraciones máximas de Cd particulado fueron superiores en el EBB. Es importante destacar que las muestras del sistema del Tinto y Odiel correspondían en muchos casos a muestras de origen submareal.

Los niveles de Cd disuelto estuvieron por debajo del máximo de 5,0 µg/l recomendado por la **Norma de Calidad Ambiental** (*Environmental Quality Standards* (EQS), para estuarios) (Cole *et al.*, 1999). Cabe destacar que algunas valores registraron concentraciones cercanas a los límites (*e.g.*: 4,7 µg/l). Por lo tanto, las concentraciones de Cd deberían ser monitoreadas cuidadosamente para evitar incrementos peligrosos.

Cromo

Las concentraciones de **Cr** halladas en la **fracción disuelta y particulada** durante el **período de muestreo** se **correlacionaron entre sí** positivamente, aumentando sus concentraciones hacia las dos últimas fechas de muestreo. Este aumento podría ser explicado, al menos en parte, por las variaciones que se produjeron en los niveles de **pH** dentro del EBB. Existió una correlación negativa significativa entre el **pH y el Cr particulado y también entre pH y Cr disuelto**, aunque esta última asociación con valores no significativos.

En **agua de mar** el Cr se encuentra mayoritariamente en su forma inorgánica como Cr (III) y Cr (VI) y en su forma orgánica como Cr (III) (Nakayama *et al.*, 1981). La adsorción del Cr a la materia orgánica en el sedimento cumple un rol importante en la distribución del Cr en el medio en donde, a mayor pH, mayor es la adsorción al sedimento (Sadiq, 1992). Así, el metal es removido desde la columna de agua para sedimentar, actuando los sedimentos como un sumidero. Al contrario, al disminuir el pH, la liberación del Cr desde el sedimento hacia las fracciones particulada y disuelta podría ser posible. Aún cuando las disminuciones no son importantes, se destaca que a nivel de pH neutro la precipitación del Cr al sedimento puede disminuir por la acción del material orgánico presente en el medio, ya que este último tiene la capacidad de ligarse al Cr impidiendo su coprecipitación (Sadiq, 1992).

Los valores de Cr disuelto en el EBB fueron superiores a los hallados en **estudios previos**. Según Botté *et al.* (2007) en el período 2000-2002 se encontraron concentraciones máximas de tan sólo 5,8 µg/l, mientras que en Andrade (2001) los niveles encontrados estuvieron por encima de los 0,06 µg/l y en Marcovecchio *et al.*, (2010) no superaron los $2,3 \pm 0,9$ µg/l. Con respecto a comparaciones con la **fracción particulada**, los valores actuales se corresponden con los previos, ya que Andrade (2001) registró concentraciones levemente inferiores (hasta 28 µg/g) y Botté (2005) encontró niveles superiores a los actuales de hasta 49 µg/g.

Con el fin de estimar el **potencial riesgo** que las concentraciones de Cr pueden generar en el ecosistema estuarino se analizaron los niveles encontrados respecto a los límites máximos permitidos por normas de Calidad Ambiental (Cole *et al.*, 1999). Se concluyó que los rangos de concentraciones hallados de Cr exceden aquellos recomendados para asegurar la protección del ambiente (máximo permitido de 15 µg/l). Estos resultados sugieren entonces que **el Cr podría estar generando efectos adversos** en la biota del EBB.

Cobre

La distribución de los valores de **Cu en ambas fracciones** no encontró correlación con ningún parámetro fisicoquímico que pudiera regular su distribución ni tampoco se encontraron correlaciones con otros metales. Varios autores han confirmado la fuerte **afinidad existente entre el Cu con la materia orgánica** (*e.g.* Benedetti *et al.*, 1996; Jonas y Millward, 2010). Así, la alta concentración de Cu particulado en el EBB podría estar relacionada con las altas concentraciones de materia orgánica, ya reportada por otros autores para este sistema (Freije *et al.*, 2008).

Los niveles de **Cu particulado** de este estudio fueron superiores a la mayoría de los datos previos informados para el EBB, mientras que los valores **de la fracción disuelta** fueron inferiores. Para la zona submareal se reportaron rangos de concentraciones desde 0,50 hasta 2,4 µg/l y valores de hasta 54 µg/g de Cu disuelto y particulado respectivamente (Fernández Severini *et al.*, 2009). Ferrer *et al.* (2003) encontraron valores promedio de Cu disuelto y particulado de $4,7 \pm 2,3$ µg/l y de $36 \pm 9,8$ µg/g en cada caso. Botté (2005), con datos de la zona intermareal, registró concentraciones que variaron desde 0,65 a 13 µg/l en la fracción disuelta y de hasta 36 µg/g en la fracción particulada.

Las concentraciones de Cu particulado obtenidas en las zonas intermareales del EBB en este estudio fueron superiores a la mayoría de los datos previos en zonas submareales. Esto destaca la **importancia del estudio de los sitios intermareales**, ya que podrían estar funcionando como una fuente de metales hacia el agua subsuperficial, siendo después estos elementos redistribuidos como consecuencia de la dinámica del estuario.

En comparación con **otros estuarios con impacto antrópico**, como el estuario de los ríos Tinto y Odiel en España y el estuario de Severn en Gran Bretaña (Jonas y Millward, 2010; Vicente-Martorell *et al.* 2009), los valores promedio de Cu particulado del EBB fueron en muchas ocasiones superiores a estos.

De acuerdo a las **concentraciones máximas establecidas por las normas de calidad ambiental** (Cole *et al.*, 1999) para el Cu disuelto ($5 \mu\text{g/l}$), el EBB registró valores por encima de dichos límites en todos los sitios de muestreo analizados, en las fechas de febrero 2012, octubre 2012 y de febrero 2013.

Hierro

Varios procesos biológicos y químicos regulan la **química del Fe** en el agua de mar. La distribución y el comportamiento tanto del Fe disuelto como del particulado se encuentran regulados por complejas interacciones, que incluyen ingresos del metal al sistema, un ciclado interno y procesos de remoción del mismo. El Fe se encuentra en agua de mar en dos estados de oxidación, como Fe(II) y Fe(III), tanto como especies disueltas y formas particuladas. La especies inorgánicas disueltas de Fe(III) son predominantemente aquellas derivadas de la hidrólisis de $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, y $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ (Kuma, 1996).

Los máximos valores obtenidos para el **Fe disuelto** durante el período de muestreo podrían ser el resultado de **nuevas entradas del metal al sistema**, lo que facilitaría hallarlo en la fracción disuelta. Así como se propone en Bruland *et al.* (1991), incorporaciones eólicas de Fe al ambiente pueden generar un máximo de Fe disuelto en la superficie. La incorporación de metales a la plataforma argentina por la **vía eólica** se

reconoció como importante, incluso pudiendo llegar a ser superior a la proveniente de los ríos (Gaiero *et al.*, 2003). Existe información previa de muestras de polvo atmosférico de la zona cercana al estuario de Bahía Blanca (de la ciudad y adyacencias) (Gaiero *et al.*, 2003) que caracterizaron la zona con una relación Mn/Fe bajo. Esto se interpretó como una consecuencia de las variaciones temporales en las fuentes del polvo, probablemente suministrada por áreas con sedimentos superficiales ricos en Fe.

Las disminuciones de Fe registradas respecto de las concentraciones medias durante el período de muestreo podrían deberse a la remoción de dicho metal por la agregación de **Fe coloidal**, fenómeno que se ha observado también en otros estuarios (*e.g.* Figueres *et al.*, 1978). Igualmente, la descomposición oxidativa de la materia orgánica que precipita al sedimento debería regenerar el Fe para que se libere nuevamente a la fracción disuelta. La distribución de los valores de **Fe disuelto** no encontró correlación con ningún parámetro fisicoquímico que pudiera regular su distribución ni tampoco presentó correlación con otros metales.

La mayor proporción del Fe, debido a su insolubilidad en estas aguas, existe como oxihidróxidos e hidróxidos coloidales y particulados (Wells y Mayer, 1991), siendo mayoritarios los coloides estabilizados por la materia orgánica (Salomons y Förstner, 1984). Según las matrices de correlación, se estableció una alta correlación positiva entre el **Fe particulado** y el **MPS**, y entre éste metal y la **turbidez**. Estas asociaciones ratifican la **fuerte afinidad existente entre el Fe y las partículas** (*e.g.* Fu *et al.*, 2013). Los niveles altos de MPS y turbidez son favorecidos además por las actividades de dragado, y debido a la remobilización de zonas con fondos que contienen metales, estos elementos adsorbidos a sedimentos enterrados se liberan (Mateus *et al.*, 2008). Es importante destacar que en los últimos años se han registrado aumentos en los valores de Fe sedimentario (Serra, A.V, comunicación personal) en comparación con datos registrados en años previos (Botté, 2005; Marcovecchio y Ferrer, 2005).

Las **concentraciones previas** registradas en el EBB incluyen valores tanto disueltos como particulados con máximos muy inferiores a los registrados en la presente tesis. Se han publicado máximos de 38 $\mu\text{g/l}$ en la fracción disuelta y de 29 mg/g en la fracción particulada (Botté, 2005). Estas diferencias podrían indicar cambios en la dinámica de partición de este metal con el tiempo, logrando mayores concentraciones del Fe en la columna de agua.

En comparación con otros **estuarios con impacto antrópico**, los niveles de **Fe particulado** en el EBB fueron superiores a aquellos publicados en estuarios como el Port Jackson, considerado uno de los sistemas más impactados de Australia (Hatje *et al.*, 2001). En lo que respecta a la **fracción disuelta**, los niveles máximos fueron inferiores a los valores máximos establecidos por la EQS (Cole *et al.*, 1999) (1000 $\mu\text{g/l}$).

Mercurio

La distribución de los valores de **Hg en ambas fracciones** no se correlacionó con ningún parámetro fisicoquímico que pudiera regular su distribución ni tampoco se encontraron correlaciones con otros metales. No se encontró tampoco ninguna tendencia de los datos hallados.

Los niveles de **Hg** de este estudio fueron inferiores a los datos previos informados para el EBB. Se compararon los valores con registros de concentraciones de Hg en MPS con rangos de 1,0 a 9,9 $\mu\text{g/g}$ en el período 1982-1990 y de 0,99 a 6,5 $\mu\text{g/g}$ en el período 1995-2002 (De Marco *et al.*, 2006). Botté (2005), con datos de la zona intermareal, registró concentraciones que variaron de 0,21 a 1,07 $\mu\text{g/l}$ en la fracción disuelta y de hasta 12 $\mu\text{g/g}$ en la fracción particulada. Por lo tanto, los estudios actuales difirieron significativamente y podría deberse a una disminución y/o mayor control en la generación y emisión de Hg al ambiente.

Los niveles de **Hg** disuelto se compararon con el máximo de 0,5 µg/l recomendado por la **Norma de Calidad Ambiental** (EQS, para estuarios) (Cole *et al.*, 1999). Se encontraron algunos valores por encima de dicho límite y, en general, los máximos obtenidos en todos los **sitios** y **fechas de muestro** registraron concentraciones cercanas a este límite. Por lo tanto, las concentraciones de Hg deberían ser monitoreadas cuidadosamente para evitar incrementos peligrosos.

Manganeso

El Mn existe en agua de mar como óxido de Mn (III y IV) insoluble y como ión soluble de Mn (II). El balance entre la oxidación de Mn (II) y la reducción de los óxidos de Mn controla la solubilidad de este metal en agua de mar y su remoción por la vía particulada.

La distribución de los valores de Mn particulado tanto entre sitios como fechas de muestreo, fluctuaron en su mayoría dentro de un mismo rango de valores que puede explicarse a partir de la **deposición atmosférica y procesos redox *in situ***, entre otros (Moffett, 1997; Landing y Bruland, 1987). Además, las **aguas residuales**, como las que afectan el EBB, suelen contener altas concentraciones de óxidos de Fe y Mn (Parkpain *et al.*, 2000).

Es importante destacar que a diferencia de otros metales, el Mn suele exhibir valores máximos disueltos en las aguas superficiales (Landing y Bruland, 1980). Resultados de Sholkovits (1978) mencionan que aún cuando el Mn tiene baja afinidad por las sustancias húmicas y ligandos orgánicos, y por lo tanto debería mantenerse en la fase disuelta, el pasaje a la fase particulada de un porcentaje de hasta el 45% de Mn (II) ocurre como resultado de la acción de los óxidos e hidróxidos de Fe que actúan como catalizadores en la oxidación y precipitación del Mn (II). Esta función del Fe como catalizador de las reacciones de oxidación se ve reforzada por la correlación positiva hallada en esta tesis entre el Fe particulado y el Mn particulado.

La evidencia más convincente para estos procesos redox explica que el Mn particulado de la zona superficial de la columna de agua surge por la **oxidación microbiana**. De acuerdo con Sundan *et al.* (1994) probablemente la mayor parte de los procesos de oxidación de Mn, sino todos, se encuentran mediados por bacterias (Emerson *et al.*, 1982). En aguas costeras se ha demostrado que la oxidación microbiana es el mecanismo predominante por el cual el Mn pasa a la fracción particulada.

En el estuario de Bahía Blanca la única **disminución significativa en las concentraciones de Mn** se produce en febrero 2013, pero no es sencillo predecir si las diferencias se deben por ejemplo a cambios en la incorporación atmosférica o a las variabilidades temporales que sufren los procesos redox que regulan los balances de Mn. Existen alteraciones de distinto índole, pudiendo ser las reacciones de oxidación microbiana despreciables en época invernal, generando así máximos de Mn disuelto, hasta reacciones máximas en los veranos, con los concomitantes aumentos de Mn particulado (Moffett, 1997 y referencias en él). Factores físicos que incluyen la intensidad lumínica y la temperatura, la incorporación del Mn por parte del fitoplancton, y otros factores, también influyen en mayor o menor medida en el balance de Mn entre las fracciones disuelta y particulada. Por ello serían necesarias evaluaciones más detalladas de cada una de estos factores.

El único **estudio previo sobre Mn particulado** en el EBB, reportó valores muy inferiores, siendo de entre 93 y 410 $\mu\text{g/g}$ (Botté, 2005). Comparaciones con los datos disponibles de otros sistemas estuarinos impactados antrópicamente (*e.g.* el estuario de Conwy o Port Jackson), sin embargo, indicaron que los valores de Mn particulado hallados en la presente tesis se encuentran dentro de los rangos registrados para estos tipos de estuarios.

Níquel

Las concentraciones de **Ni en la fracción disuelta** del EBB durante el período de muestreo fueron siempre inferiores al LDM, contrariamente a datos obtenidos en otros estuarios de similares características con respecto a turbidez, que registraron hasta un 75% del total del Ni en la fracción disuelta (*e.g.* Martino *et al.*, 2004). El Ni en agua de mar existe generalmente como ion libre hidratado Ni^{2+} (Angel *et al.*, 2010) en la fracción disuelta ya que suele estar altamente asociado a las fracciones orgánicas (Tang *et al.*, 2002; Oursel *et al.*, 2014)

El Ni tiende a liberarse a la columna de agua por procesos naturales, como por la reducción de óxidos e hidróxidos de Mn y por disminuciones en el pH del agua y sedimento. Estos procesos, entonces, generan una liberación de Ni desde los sedimentos a la columna de agua. Según Angel *et al.* (2010) estudios de resuspensión tanto de Ni como de Zn en agua de mar muestran que, en condiciones de alta turbidez, disminuciones en el pH del agua o sedimento de 8,25 a 7,75 generan un aumento en la liberación de Ni y Zn hacia la columna de agua del 58% y 34% respectivamente. Si bien estas pruebas son *ex situ*, son el punto de partida para investigaciones más exhaustivas. El rango de concentraciones de Ni particulado en el estuario de Bahía Blanca, presentó aumentos significativos en sus niveles hacia las últimas dos fechas de muestreo. Concomitantemente, se registró una disminución en los niveles de Mn particulado que puede relacionarse con la reducción de óxidos e hidróxidos de Mn que tiende a liberar Ni y que se menciona en el párrafo previo. A su vez, los niveles de pH también se redujeron significativamente en estas dos últimas fechas de muestreo. Por lo tanto, el Ni mostró una tendencia de mayores niveles de su fracción particulada con menores niveles de pH, aunque sin diferencias significativas.

Las concentraciones de Ni particulado se correlacionaron a su vez con las registradas para el Cr disuelto, Cr particulado y Zn particulado. Todos estos metales en conjunto presentaron correlaciones negativas significativas o tendencias de correlaciones con el pH y por ello se podría indicar transformaciones biogeoquímicas de los mismos. Otros estudios en estuarios con impacto antrópico también destacaron correlaciones significativas positivas entre Cr, Ni y Zn (Beltrame *et al.*, 2009; Hatje *et al.*, 2001).

Los dos únicos **registros de valores previos** de Ni particulado en el estuario muestran concentraciones similares a las presentadas para el período de muestreo 2011-2013. Andrade (2001) registró concentraciones de hasta 50 $\mu\text{g/g}$, mientras que Botté (2005) publicó valores similares a los actuales (máximos de 27,21 $\mu\text{g/g}$).

Plomo

En agua de mar el Pb puede encontrarse en su forma lábil disuelta, unido a coloides, formando complejos o en forma particulada. La forma lábil representa mayormente las deposiciones atmosféricas, mientras que las formas restantes representan las descargas urbanas y/o los efluentes industriales, entre otras posibles fuentes.

La variación en las concentraciones de Pb tanto en la fracción disuelta como en la particulada no presentó tendencias significativas, aunque si **mayoría de valores por debajo de límite de detección del método para el Pb disuelto**. Entre las posibles fuentes responsables de los flujos en las concentraciones predomina la dependencia respecto del **aporte antrópico** (Kremling y Streu, 2001 y referencias en él). En el pasado reciente, las naftas con altos niveles de Pb fueron consideradas como la principal fuente, mientras que ingresos de Pb originados a partir de procesos de altas temperaturas como el quemado de combustibles fósiles por la combustión de carbón, emisiones industriales particuladas, y fundición y producción de cemento (Lantzy y Mackenzie, 1979; Kremling y Streu, 2001) podían también ser significativos. Muestras de polvo atmosférico de la zona de Bahía Blanca y alrededores (Gaiero *et al.*, 2003) mostraron niveles de Pb superiores al flujo estimado para sedimentos superficiales, resultados que podrían esperarse por el uso extendido de naftas con Pb que representa una fuente persistente del metal en el tiempo.

Las concentraciones de Pb en los estudios previos realizados en el estuario de Bahía Blanca registraron mayores concentraciones, tanto en la **fracción disuelta como en la particulada**. Botté (2005) y Fernández Severini *et al.* (2011) registraron valores de disuelto de hasta 7,53 $\mu\text{g/l}$ y 5,5 $\mu\text{g/l}$ respectivamente. Solo los niveles de Marcovecchio *et al.* (2010) tuvieron valores máximos similares a los obtenidos en este

período de muestreo ($3,7 \pm 1,1 \mu\text{g/l}$). En la fracción particulada los resultados fueron todavía más disímiles, ya que se obtuvieron anteriormente concentraciones muy superiores, con máximos de entre 49 y 68 $\mu\text{g/g}$ (Andrade, 2001; Botté, 2005, Fernández Severini *et al.*, 2011). Estas diferencias podrían ser explicadas, al menos en parte, por una mayor regulación de las naftas con Pb y descargas industriales y urbanas que se realizan hacia las aguas estuarinas con mayores controles.

Con el fin de evaluar el **potencial riesgo** que las concentraciones de Pb disuelto puedan generar en el ecosistema estuarino, se analizaron los niveles encontrados respecto a los límites máximos recomendados por la **EQS** (Cole *et al.*, 1999) ($25 \mu\text{g/l}$). Se concluyó que las concentraciones de Pb se encuentran dentro de aquellas recomendadas por los organismos internacionales.

Zinc

Las concentraciones de Zn en la **fracción disuelta y particulada** mostraron aumentos en sus niveles hacia las dos últimas **fechas de muestreo**. Las concentraciones en la fracción disuelta no presentaron correlación con ningún parámetro fisicoquímico ni metal y su distribución podría explicarse por **entradas puntuales y/o no puntuales** al estuario. La fracción particulada se correlacionó positivamente tanto con el Cr como el Ni particulado y su distribución podría implicar un origen en común de los tres metales o una partición semejante.

Se evaluó el **potencial riesgo que las** concentraciones de Zn disuelto pudieran generar en el ecosistema estuarino, analizándose los niveles encontrados respecto a los límites máximos permitidos recomendados por la **EQS** ($40 \mu\text{g/l}$). Se concluyó que las concentraciones de Zn se encuentran dentro de aquellas recomendadas por los organismos internacionales.

Coefficientes de partición de los metales

Se estudiaron los **coeficientes de partición** de los nueve metales evaluados, entre los cuales **Mn** y **Ni** no fueron analizados por no contar con datos respecto de la fracción disuelta.

Estos coeficientes presentaron una **baja variabilidad**, lo cual sugiere que la partición de los metales no se ve afectada como consecuencia de procesos estuarinos. El Log_{10}Kd no es un coeficiente de equilibrio real sino que es un término empírico que depende de diversos factores como pH, temperatura, la composición de la solución, entre otras variables (Hatje *et al.*, 2003).

El valor promedio de Log_{10}Kd del **Fe** fue el máximo, resaltando una afinidad más fuerte por las partículas, lo que también fue observado por otros autores (*e.g.* Fu *et al.*, 2013). Este resultado también se sustenta en la fuerte correlación existente entre el Fe y el MPS, que genera una partición selectiva del metal hacia la fracción particulada.

El coeficiente de partición promedio para el **Cd** fue de los más bajos y se puede explicar a partir de la correlación negativa existente entre el Cd y el MPS. El numerador de la ecuación logarítmica disminuye dando lugar a valores más bajos de Log_{10}Kd . Se encontraron coeficientes mayores en la zona interna del estuario estudiada, indicando una mayor partición a la fracción particulada en este sector del estuario.

Los valores de partición de **Cr**, **Hg**, **Pb** y **Zn** mostraron pequeñas variaciones en el comportamiento de partición, con una leve tendencia a coeficientes mayores hacia la zona interna del estuario.

Los valores de partición de **Cu** no mostraron ninguna tendencia en los diferentes sitios de muestreo pero sí a nivel temporal, con mayores coeficientes en general en noviembre 2011 y mínimos en febrero 2013.

Los Log_{10}Kd obtenidos en este período de muestreo (2011-2013), con valores mayores a 1 en todos los casos, son comparables a los reportados para **otros sistemas costeros del mundo** (Fu *et al.*, 2013; Vicente-Martorell *et al.*, 2009; Zhou *et al.*, 2003). Se sugiere así que la partición de elementos hacia la fracción particulada es de vital importancia en los estudios de coeficientes de partición a nivel mundial.

Parámetros fisicoquímicos

Salinidad

El gradiente de **salinidad del estuario de Bahía Blanca** es considerablemente más suave que el registrado para otros estuarios templados debido a la baja escorrentía de ríos que aquí desembocan (Guinder *et al.*, 2012 y sus referencias). Dicho esto, la salinidad en el período de estudio varió incluso en un rango más estrecho (CV 4%) en comparación con la mayoría de los estudios previos del EBB: 16-41 (1974-2002) (Freije y Marcovecchio, 2004), de 10 a 38 (2001-2002) (Botté *et al.*, 2007). Las diferencias entre los datos de este trabajo y los previos podrían estar asociados a los **sitios puntuales monitoreados y/o las condiciones meteorológicas**. La media histórica de precipitaciones en el EBB es 637,4 mm (INTA, 2012), y en el período de estudio el valor anual registrado fue de 560,6 mm (INTA, 2012). Así, los altos niveles de salinidad registrados tanto en verano y otoño de 2012 podrían estar influenciados por las condiciones meteorológicas, ya que las precipitaciones de esas temporadas fueron reducidas, siendo casi la mitad de los valores reportados en la primavera de 2011 (INTA, 2012). Este hecho, combinado con la alta evaporación que caracteriza al estuario en verano y otoño temprano (Freije *et al.*, 2008), serían responsables de los valores de salinidad registrados.

pH

Si bien los valores de **pH** disminuyeron a medida que avanzaron las fechas de muestreo, estas diferencias solo fueron significativas hacia la última fecha. Estos valores se encuentran dentro de los niveles descritos como normales para este tipo de estuario (Marcovecchio y Freije, 2004), y concuerdan además con la magnitud de los datos históricos disponibles para este ambiente (Pucci *et al.*, 1980; Freije y Marcovecchio, 2004; Botté, 2005).

Turbidez y MPS

Las concentraciones de **turbidez** y **MPS** del período de muestreo fueron elevadas, siendo estos niveles similares a los registrados anteriormente para el EBB (*e.g.* Botté, 2005). Ambos parámetros presentaron entre ellos una correlación positiva significativa, mostrando un patrón de distribución temporal similar para los mismos. En el estuario de Bahía Blanca, los **vientos** y **la marea** están identificados como los principales procesos para incorporar energía al sistema (Perillo y Piccolo, 1991; Cuadrado *et al.*, 2005), posibilitando la resuspensión de sedimentos finos (limo y arcilla). Los vientos en el estuario soplan persistentemente durante todo el año, con un importante número de días con vientos fuertes (Piccolo, 2008). El Canal Principal, además, es dragado regularmente todos los años, aumentando la posibilidad de resuspensión de partículas (Marcovecchio y Freije, 2004). Si bien en los sistemas costeros, la dinámica del MPS se asocia con las descargas desde los ríos, en el EBB el flujo de agua dulce es tan bajo que suele descartarse como una fuente importante de MPS (Guinder *et al.*, 2009). Según Gaiero *et al.* (2003, 2004), en la Patagonia y la zona de Bahía Blanca, los sedimentos son más eficientemente transferidos al océano a través de la **vía atmosférica**, en comparación a la descarga de los ríos. Por lo tanto, el aporte eólico podría tener un rol preponderante en la llegada de MPS al EBB.

Temperatura

Los valores de **temperatura** registrados concordaron con datos previos del período 1996-2006 (Botté *et al.*, 2007; Fernández Severini *et al.*, 2009; Ferrer *et al.*, 2000; Marcovecchio *et al.*, 2010) y corresponden a un patrón típico de fluctuación de temperaturas para un estuario de **clima templado**.

Oxígeno disuelto

Los valores registrados de **oxígeno disuelto** se correlacionan negativamente con el patrón de temperaturas registradas, y así los elevados niveles de oxígeno disuelto son producto de la mayor **solubilidad del gas** en agua a bajas temperaturas.

Los resultados evidenciaron la ausencia de deficiencias de oxígeno en los períodos de muestreo, a diferencia de lo observado en estudios previos (Botté *et al.*, 2007). En todas las mediciones los valores de oxígeno disuelto superaron los valores mínimos límites para el desarrollo de un ambiente hipóxico (< 3 mg/l, Tyson y Pearson, 1991).

CAPÍTULO 4

EVALUACIÓN DE LA BIODISPONIBILIDAD DE METALES MEDIANTE EL USO DE ESPECIES ICTÍCOLAS

Introducción

La gran productividad de los **ecosistemas estuarinos** constituye una importante reserva de alimento, constituyéndose como lugares apropiados para el desarrollo de **comunidades de peces**, entre otros organismos (Moyle y Cech, 2004). Los estuarios son adecuados sitios de cría de muchas especies ictícolas, tanto marinas como estuarinas, y son un espacio propicio para la recuperación de los adultos luego de la reproducción (Franco *et al.*, 2008; Jones *et al.*, 2002; Lopez Cazorla, 2000). Los beneficios que brindan estos ambientes marinos incluyen, además de la alta disponibilidad de recursos alimenticios, las características fisicoquímicas del ambiente y el bajo riesgo de predación, debido a la ausencia de grandes predadores o por disponibilidad de zonas de resguardo, entre otros (Acuña Plavan *et al.*, 2010; Sardiña, 2004). Estas condiciones estuariales incrementarían la supervivencia y tasa de crecimiento de los peces en sus primeros estadios de vida. Mejorarían también la aptitud de los juveniles, tanto por las condiciones alimenticias, como por las oportunidades de refugio y la alta conectividad con otros hábitats (Beck *et al.*, 2001).

El desarrollo de las **comunidades de peces** en estuarios templados (cómo el evaluado en la presente tesis) suele localizarse cerca de áreas de **marismas**. Éstas han sido reconocidas como claves en la cadena trófica estuarial debido a su alta productividad en comparación con la de las áreas submareales (Beck *et al.*, 2001; Elliott y Dewailly, 1995; Michaelis *et al.*, 1992). Las marismas también juegan un rol fundamental por ser hábitat de reclutamiento para especies de invertebrados, importantes ítem presas de los peces.

El monitoreo biológico o **biomonitoreo** es una manera directa de testear la respuesta biológica a sustancias ambientales potencialmente contaminantes, y se ha propuesto su implementación como complemento a la información obtenida mediante análisis químicos (Flammarion *et al.*, 2002). Las **comunidades de peces** presentes en los estuarios son reconocidas como herramientas eficientes para estimar impactos antrópicos en los ecosistemas acuáticos (Breine *et al.*, 2007; Harrison y Whitfield, 2006; Whitfield y Elliott, 2002). Los peces, al acumular solo la forma biológicamente disponible del metal, son importantes en la determinación de la **biodisponibilidad** de los mismos. Una vez incorporados en el organismo, el metabolismo puede lidiar con los metales tolerándolos o excretándolos (Fernández *et al.*, 2007). La biodisponibilidad de los metales disueltos está condicionada por la especiación química (Slaveykova y Wilkinson, 2005), la competencia con otros iones y la capacidad de interactuar con sustancias disueltas y particuladas. Las formas más biodisponibles de metales son los iones disueltos y las formas orgánicas permeables a las membranas celulares (Aizpún *et al.*, 2003).

Entre las consecuencias de la **exposición a metales**, ya sea aguda o crónica, se encuentran las anormalidades morfológicas y de comportamiento que presentan los peces, donde se destacan la alteración de la recepción sensorial, la respuesta reducida a la función normal olfativa (para alimentación, selección, y apareamiento), la reducción en la performance natatoria, la purga a través de las branquias, alteraciones en la ventilación y alteraciones en las tasas de crecimiento individual, reproducción y mortalidad (Farag *et al.*, 1995; Scott y Sloman, 2004).

El **estuario de Bahía Blanca** presenta normalmente altas concentraciones de nutrientes que lo convierten en uno de los ecosistemas costeros más productivos de la región argentina (Freije *et al.*, 2008). Tiene extensas zonas intermareales, en su mayoría cubiertas por marismas de *Spartina alterniflora* y *Sarcocornia perennis* (Isaach *et al.*, 2006), que ayudarían a desarrollar el hábitat adecuado para el desarrollo y crecimiento de los peces (Lopez Cazorla, 1997).

Estudios previos de la **ictiofauna del estuario** (período 1979-1983) registraron la presencia de **30 especies** correspondientes a 20 familias (Lopez Cazorla, 2004); éstas incluyen 6 especies pertenecientes a la familia *Sciaenidae*, destacándose *Cynoscion guatucupa* y *Micropogonias furnieri*. Dadas sus altas frecuencias y abundancias dentro del estuario, estas dos últimas especies mencionadas constituyen las de mayor importancia, tanto a nivel ecológico dentro del ecosistema, como a nivel económico y comercial dentro de las pesquerías costeras. Otras familias de peces de importancia comercial son *Paralichthyidae*, *Triakidae*, *Atherinopsidae* y *Clupeidae*.

Respecto a la distribución de dicho recurso, todas las especies presentes en el estuario son de **origen marino**. Se han registrado un 40% de las especies hasta la zona interna del estuario, un 27% hasta la zona media y el 33% restante exclusivamente en la zona externa del estuario (Lopez Cazorla, 2004). Del total de especies analizadas durante la presente tesis, solo la especie *Mustelus schmitti* es hallada hasta la zona media, mientras que el resto posee una distribución espacial que incluye la zona interna.

El estudio de especies de peces del estuario de Bahía Blanca como **bioindicadores de los niveles de metales en el ambiente** cuenta con pocos trabajos previos. Los estudios realizados en el estuario correspondieron al período 1985-1986 durante el cual se trabajó con las especies *Mustelus schmitti*, *Cynoscion guatucupa*, *Micropogonias furnieri* y *Brevoortia aurea* como bioindicadores de los niveles de metales en el estuario (Marcovecchio *et al.*, 1988a, 1988b, 1991). Algunos trabajos posteriores se realizaron a solicitud del gobierno local (informes de monitoreo) y se presentaron en diversos congresos en la década del 2000.

Descripción de las especies analizadas del estuario de Bahía Blanca

Brevoortia aurea (Spix y Agassiz, 1829) (Familia: *Clupeidae*)

Nombre vulgar: saraca, saracon, lacha



Figura 4.1. Fotografía de espécimen de *B. Aurea* previo a la disección.

Brevoortia aurea es un **teleósteo** que habita ambientes marinos y costeros, siendo Salvador de Bahía, en Brasil, su extremo norte de distribución y su extremo sur correspondiente al Golfo San Matías, en Argentina (Cousseau y Díaz de Astarloa, 1993). Respecto a su biología, es una especie con una época de reproducción que se extiende desde octubre hasta enero. *B. aurea* presenta una **dieta plantófaga** (García *et al.*, 2010; Marcovecchio *et al.*, 1988; Valiñas *et al.*, 2012). En el estuario de Bahía Blanca esta especie presenta un comportamiento migratorio, encontrándose en estado adulto entre los meses de octubre y marzo, para retirarse del estuario hacia finales del verano. Solo los individuos jóvenes correspondientes a ese período de desove se mantienen en el estuario hasta finales del invierno, momento en el cual también lo abandonan (Lopez Cazorla, 1985).

Macchi y Acha (2000) establecen la talla de 22,5 cm como aquella a la cual el 50% de la población ha madurado sexualmente (L_{t50}), específicamente para hembras. Se utilizará entonces este valor de corte como aproximación para el total de individuos de la especie.

Odontesthes argentinensis (Valenciennes, 1835) (Familia: *Atherinopsidae*)

Nombre vulgar: pejerrey



Figura 4.2. Fotografía de espécimen de *O. argentinensis* previo a la disección.

Odontesthes argentinensis es un **teleósteo**, cuya distribución original se extiende desde el sur de Brasil hasta Rawson, Chubut, Argentina (García, 1987) en aguas muy costeras. Es una especie adaptada a variaciones muy pronunciadas tanto de salinidad como de temperatura. Es probable que realice migraciones en la primavera tardía y verano desde la costa hacia aguas salobres de estuarios con fines reproductivos (Cousseau y Perrota, 1998). En el estuario de Bahía Blanca, según Valiñas *et al.* (2012), *O. argentinensis* ha sido capturado durante todo el año, proponiéndose como un habitante permanente de estas aguas.

Respecto a los hábitos alimenticios, existen cambios en *O. argentinensis* según la talla de los individuos. Hasta los 8 cm de longitud total (L_t) registran **hábitos planctívoros** (anfípodos, copépodos, ostrácodos, entre otros), mientras que a mayores tallas sufren cambios hacia **hábitos bentívoros** (larvas de cangrejos, entre otros) (Martinetto *et al.*, 2005). Moresco y Vemvenuti (2006) establecieron en 13,8 y 16,1 cm las tallas en las cuales el 50% de la población ha madurado sexualmente (L_{t50}), en machos y hembras respectivamente.

Micropogonias furnieri (Desmarest, 1823) (Familia: *Sciaenidae*)

Nombre vulgar: corvina rubia



Figura 4.3. Fotografía de espécimen de *M. furnieri*.

Micropogonias furnieri es un **teleósteo** demersal costero, que se distribuye desde Veracruz (Méjico) hasta la zona de El Rincón (Buenos Aires, Argentina); llegando esporádicamente hasta la costa norte del Golfo San Matías (Cousseau y Perrota, 1998). Es una especie que se adapta a ambientes con muy variada salinidad, como lo es en ciertas ocasiones el estuario de Bahía Blanca (Lopez Cazorla, 2004).

Esta especie presenta dentro del estuario de Bahía Blanca una amplia distribución espacial, aunque las mayores capturas se obtienen en canales y áreas costeras de poca profundidad y con cangrejales (Lopez Cazorla, 1987). Los juveniles, de 2-18 cm de Lt, se encuentran en el interior del estuario desde enero hasta junio, momento a partir del cual abandonan el área hacia la zona marina adyacente (Lopez Cazorla, 2004). Los adultos habitan el estuario desde octubre hasta abril, con un rango de talla de 30 a 72 cm de Lt.

Esta especie se reproduce en una amplia franja costera desde la primavera hasta inicios del verano y no ha sido observada desovando en el estuario (Lopez Cazorla, 2004). La talla de primera madurez (Lt_{50}) según el artículo de Macchi y Acha (1998) se estableció en 30,95 cm para machos y en 35 cm para hembras.

Los individuos de esta especie presentan una **dieta carcinófaga bentónica y anelidófaga** (Hozbor y García de la Rosa, 2000; Lopez Cazorla, 1987; Sanchez *et al.*, 1991), que incluye poliquetos, bivalvos, caracoles, camarones, otros crustáceos pequeños, entre otros; y en menor medida se alimentan de pequeños peces, como *Engraulis anchoita* y *Lycengraulis olidus* (Cousseau y Perrotta, 1998).

Cynoscion guatucupa (Cuvier, 1830) (Familia: *Sciaenidae*)

Nombre vulgar: pescadilla de red



Figura 4.4. Fotografía de espécimen de *C. guatucupa* previo a la disección.

Cynoscion guatucupa es un teleósteo que presenta una distribución geográfica que se extiende desde Brasil hasta Argentina, con su extremo límite norte sobre la costa de Río de Janeiro (Menezes y Figueiredo, 1980). El límite sur se encuentra en la zona del Golfo San Matías, provincia de Río Negro. Es una especie que puede vivir tanto en aguas salobres estuarinas como en ambientes típicamente marinos (Cousseau y Perrota, 1998). Como recurso pesquero de la zona se ubica segunda detrás de *Micropogonias furnieri* (Lopez Cazorla *et al.*, 2000).

C. guatucupa, tal como otros esciénidos, se encuentra en áreas protegidas cercanas a la costa y estuarios (Cordo, 1986; Lopez Cazorla, 1987, 1996). Dentro del estuario de Bahía Blanca, las larvas y juveniles de esta especie transcurren las etapas de crecimiento y alimentación durante el verano y otoño. Presentan durante estos períodos tallas que van desde los 3 cm hasta los 18 cm de Lt (Lopez Cazorla, 1987). Los juveniles más grandes migran aguas afuera del estuario, al cual vuelven a ingresar como adultos con tallas que superan los 30 cm de Lt. Si bien los adultos son encontrados en el área durante todo el año, presentan dos picos de abundancia, el primero durante abril-mayo, y

el segundo y más importante, en agosto-septiembre (Lopez Cazorla, 1987, 1996, 1997). Según Ruarte y Saez (2008) y Macchi (1998) el Lt_{50} correspondiente a *C. guatucupa* sería de 29,88 cm, coincidiendo además con datos previos para el estuario de Bahía Blanca (Lopez Cazorla, comunicación personal).

El comportamiento migratorio de los juveniles de esciénidos ha sido atribuido a diversos factores, entre los cuales puede citarse el tamaño de los individuos, la temperatura del agua (Lopez Cazorla, 1987, 2000) o una combinación entre la temperatura y la salinidad (Lankford y Targett, 1994; Thoney, 1993).

Esta especie se caracteriza por tener **hábitos demersales y pelágicos**. Su dieta es **carcinófaga** durante los primeros estadios de su desarrollo y se alimenta principalmente de crustáceos tales como los sergéstidos, misidáceos y camarones. Tiende a la **ictiofagia** con el crecimiento (Cordo, 1986; Lopez Cazorla, 1987, 1996; Olivier *et al.*, 1968), desplazando su dieta hacia peces pelágicos tales como alevines y estadios juveniles de *Ramnogaster arcuata*, *Micropogonias furnieri* y *Cynoscion guatucupa*, lo que indicaría que esta especie presenta canibalismo (Lopez Cazorla, 1996, 2004; Sardiña y Lopez Cazorla, 2005). Igualmente, *C. guatucupa* explota todos los ambientes del estuario (incluso el bentónico, aunque en muy baja proporción), mostrando una gran versatilidad que podría estar relacionada con la baja profundidad que caracteriza al estuario de Bahía Blanca (Sardiña, 2004).

Mustelus schmitti (Springer, 1939) (Familia: *Triakidae*)

Nombre vulgar: gatuzo



Figura 4.5. Fotografía de espécimen de *M. schmitti* previo a la disección.

Mustelus schmitti es un **elasmobranquio** que se encuentra presente desde Río de Janeiro, Brasil hasta Chubut, Argentina (Chiaramonte y Pettovello, 2000). Tiene hábitos costeros y un ciclo reproductivo anual (Menni *et al.*, 1986). Constituye la principal especie de tiburón en explotación en la Argentina (Chiaramonte, 1998).

Al estuario de Bahía Blanca ingresan en estado adulto a partir de agosto y pueden ser capturados hasta fines de octubre. En los meses de noviembre-diciembre las hembras tendrían cría en el área costera, suposición reforzada por el hallazgo posterior de juveniles durante el verano (Lopez Cazorla, 2004). Según Colautti *et al.* (2010), la diferenciación entre juveniles y adultos de *M. schmitti* se establece con un Lt₅₀ de 56,3 cm en hembras y de 54,6 cm en machos.

Su **alimentación se basa en organismos próximos al fondo** o ligados a él. Predominan en la dieta los cangrejos, mientras que también son importantes los anélidos, poliquetos y los pequeños peces, tanto pelágicos (*E. anchoita*, *Parona signata*, *Scomber japonicus*), como demersales (*C. guatucupa*, *Merluccius hubbsi*, *Urophycis brasiliensis*, *Mullus argentinus*) y bentónicos (*Prionotus nudigula*, *P. orbignyanus*, *Symphurus jenynsi*). De menor importancia es el consumo de un grupo heterogéneo compuesto por langostinos, camarones, otros crustáceos, cefalópodos, anémonas de mar, entre otros (Cousseau y Perrotta, 1998; Lopez Cazorla, 2004).

Paralichthys orbignyanus (Valenciennes, 1839) (Familia: *Paralichthyidae*)

Nombre vulgar: lenguado



Figura 4.6. Fotografía de espécimen de *P. orbignyanus* previo a la disección.

Paralichthys orbignyanus es un **teleósteo** que habita aguas poco profundas (Lopez Cazorla, 1987) en un rango de 1 a 45 metros. Se distribuye desde la zona de Río de Janeiro, en Brasil hasta el Golfo de San Matías, en Argentina (Fabr e y Díaz de Astarloa, 1996). Posee una distribución eurihalina y eurit rmica (Lopez Cazorla, 2004) y suele encontrarse en áreas con sedimentos limo-arcillosos, siendo escasa en sedimentos con arena y grava.

Se encuentra presente en el estuario durante todo el año, siendo más abundante en primavera y otoño. Los juveniles utilizan el estuario como área de cría, encontrándose a profundidades inferiores a los 3 metros (Díaz de Astarloa y Munroe, 1998). Respecto al Lt_{50} correspondiente a *P. orbignyanus*, no se encontraron datos publicados para esta especie, pero sí para una especie similar, *P. patagonicus*, donde la Lt_{50} se estableció en 32 cm (Fabr e, 1992). Esta talla fue la considerada en esta tesis para la separación de *P. orbignyanus* en juveniles y adultos.

Es una especie típicamente bentónica, que presenta una **dieta icti faga-carcinófaga**, con una clara preferencia en su dieta por los peces (Minami y Tanaka, 1992). Los crustáceos dominan la dieta de juveniles menores a 500 mm de largo, mientras que los adultos se alimentan principalmente de las especies *C. guatucupa*, *B. aurea* seguido de *M. furnieri* y *R. arcuata*. *P. orbignyanus* no presentaría canibalismo en el estuario de Bahía Blanca, un hábito común para otras especies de *Paralichthys* (Lopez Cazorla y Forte, 2005).

En este **capítulo**, se estudian y discuten las concentraciones de **metales en peces** analizando, en primer lugar, el **patrón de acumulación** de cada uno de los metales según la **especie** analizada (*B. aurea*, *O. argentinensis*, *M. furnieri*, *C. guatucupa*, *M. schmitti*, *P. orbignyanus*), el **tejido** (branquia, hígado, músculo) y la **fecha de muestreo** (2011, 2012, 2013). También se establecen relaciones entre las diferentes concentraciones de metales entre sí. Se estudian los posibles procesos de **bioacumulación** y la utilidad de las especies como **bioindicadores**. Se contrastan, además, los valores encontrados con concentraciones en iguales especies tanto en estudios previos dentro del estuario de Bahía Blanca como en otros estuarios con impacto antrópico y se comparan **los niveles de metales presentes en músculo** con los **niveles permitidos según legislaciones** pertinentes.

Materiales y métodos

Los resultados de las concentraciones de metales (**Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn**) en los diferentes órganos de peces, al igual que sus datos biométricos se obtuvieron según protocolos de procesamiento detallados en el Capítulo 2, Sección: *Protocolos de laboratorio y determinación de analitos*.

Las concentraciones de metales en los peces del estuario de Bahía Blanca estudiados en la presente tesis fueron evaluadas como promedio general por **especie, tejido y fecha de muestreo**. Los ejemplares se agruparon en clases de talla de 5 cm y estas clases fueron luego usadas en los gráficos de la Sección: *Resultados*. Todos los datos fueron tratados estadísticamente con el programa *StatSoft Statistica 7* según el esquema presentado en el Capítulo 3, Sección: *Materiales y métodos*. Todos los datos obtenidos se expresaron con dos cifras significativas.

Para cada fecha de muestreo, se obtuvieron las siguientes especies:

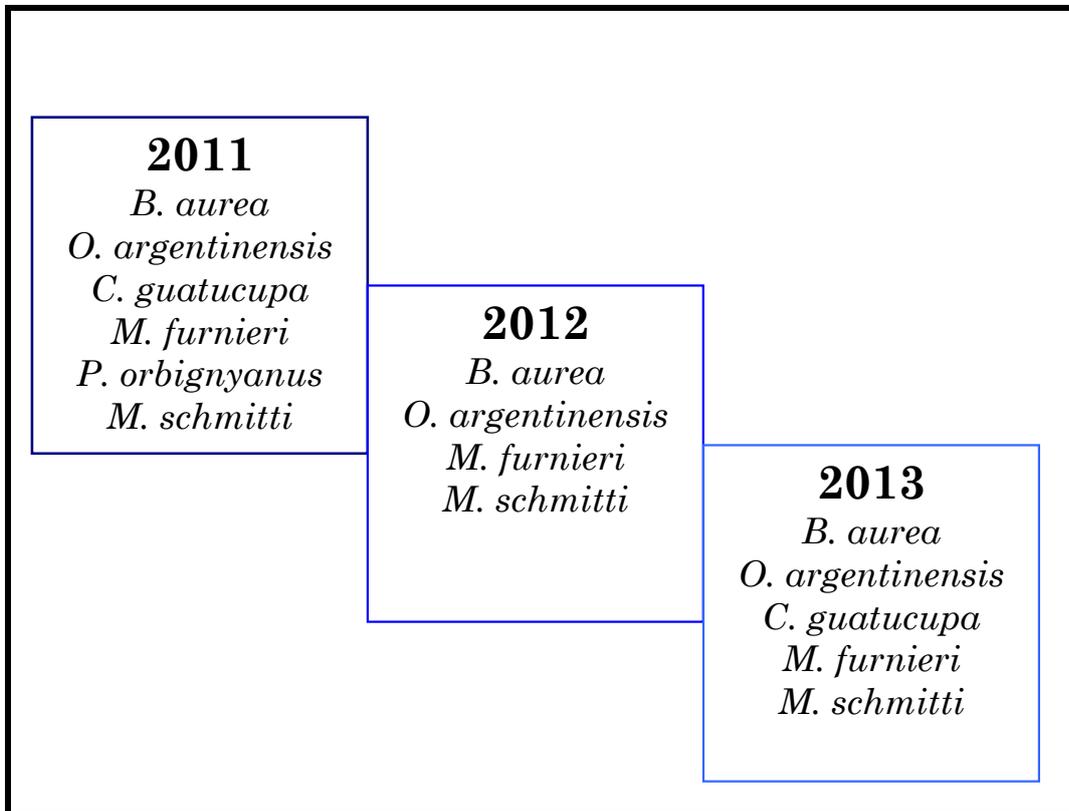


Figura 4.7: Distribución de las especies capturadas por año de muestreo.

Para evaluar posibles **transferencias desde las matrices abióticas hacia la matriz biótica** se trabajó con el **Factor de Bioconcentración (FBC)** basado en US-EPA (1991) y que se calcula de la siguiente manera:

$$FBC_{DIS.} = \frac{[C_{ORG.}]}{[C_{DIS.}]} \quad \text{Ecuación 3}$$

$$FBC_{MPS} = \frac{[C_{ORG.}]}{[C_{MPS}]} \quad \text{Ecuación 4}$$

donde $C_{ORG.}$ es la concentración promedio del metal en cada uno de los tejidos ictícolas analizados ($\mu\text{g/g}$) y C_{MPS} y $C_{DIS.}$ son las concentraciones del metal en la fracción particulada ($\mu\text{g/g}$) y disuelta ($\mu\text{g/ml}$) respectivamente.

Para el **factor de bioconcentración** se utilizó el pool de datos del 2012 de cada tejido perteneciente a cada una de las especies ictícolas. También se trabajó con las concentraciones promedio de los metales en fracción disuelta y fracción particulada correspondientes a las cuatro fechas de muestreo del año 2012 y al sitio Puerto Rosales, por ser el único año completo en concordancia con la toma de muestras de los peces. Puerto Rosales fue el lugar seleccionado por ser el más próximo al sitio de muestreo de los peces (Canal del Embudo, Figura 1.2.).

Resultados

Distribución de tallas y concentraciones promedio

En las Figuras 4.8-4.13 se presenta la distribución de **tallas de cada especie por año**. Se diferencian tallas de juveniles y adultos de las mismas. Las **concentraciones medias totales y desviaciones estándar** de los metales en cada especie y según tejido, se muestran en las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3.

Las especies *B. aurea*, *O. argentinensis* y *C. guatucupa* presentaron una **distribución de tallas** con mayoría o totalidad de individuos adultos, y *C. guatucupa* mostró mayor dispersión en las tallas halladas respecto de *B. aurea* y *O. argentinensis*. *M. furnieri*, *P. orbignyanus* y *M. schmitti* presentaron una **distribución de tallas** con mayoría de juveniles.

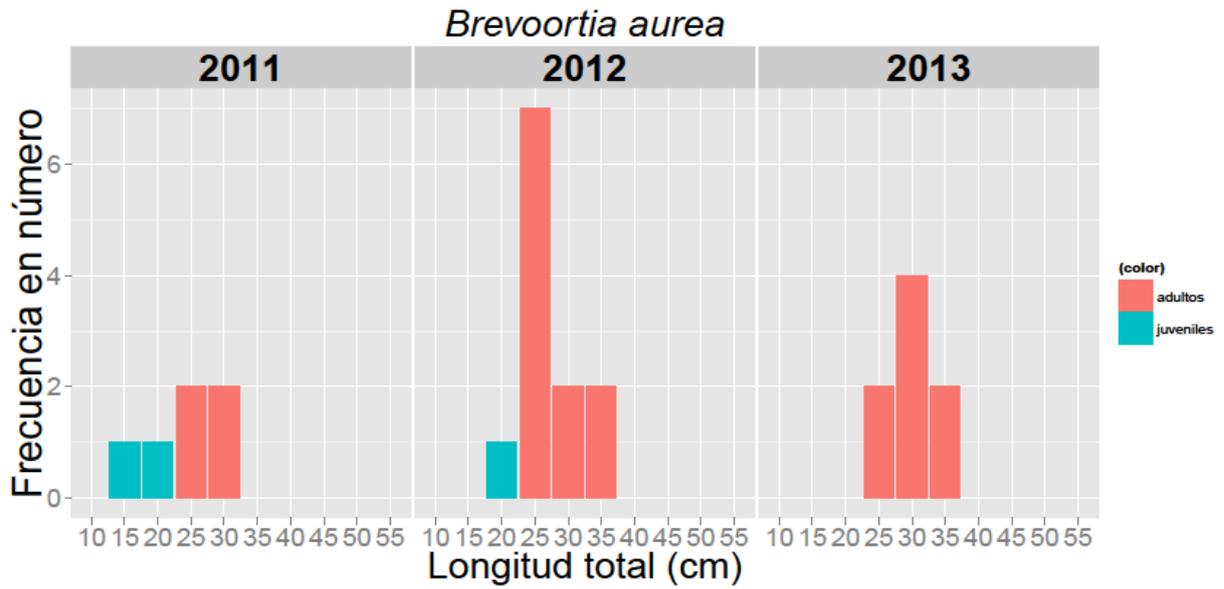


Figura 4.8. Distribución de tallas de los ejemplares de *B. aurea* analizados por estadio ontogenético y período de muestreo: 2011 (n: 6), 2012 (n: 12) y 2013 (n: 8).

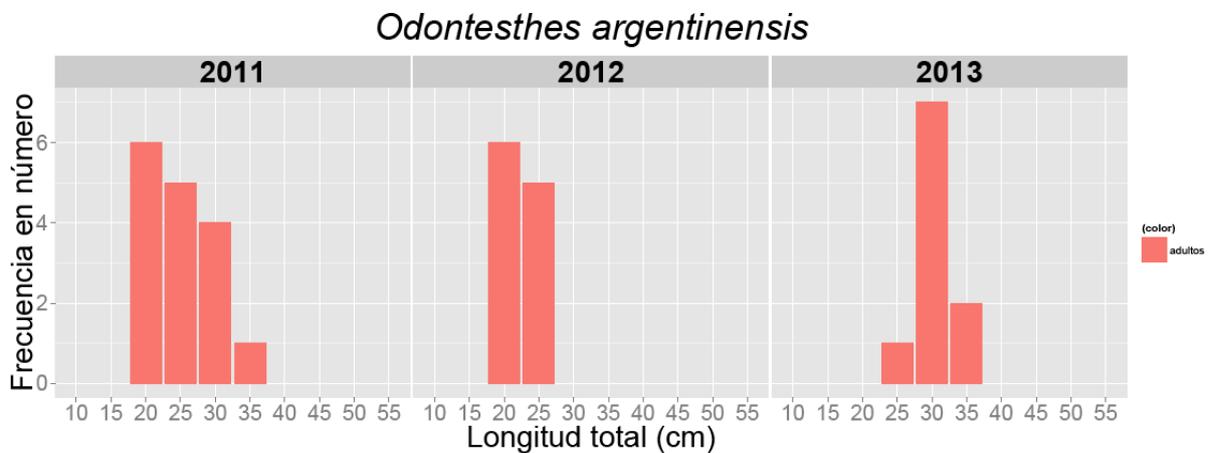


Figura 4.9. Distribución de tallas de los ejemplares de *O. argentinensis* analizados por estadio ontogenético y período de muestreo: 2011 (n: 16), 2012 (n: 11) y 2013 (n: 10).

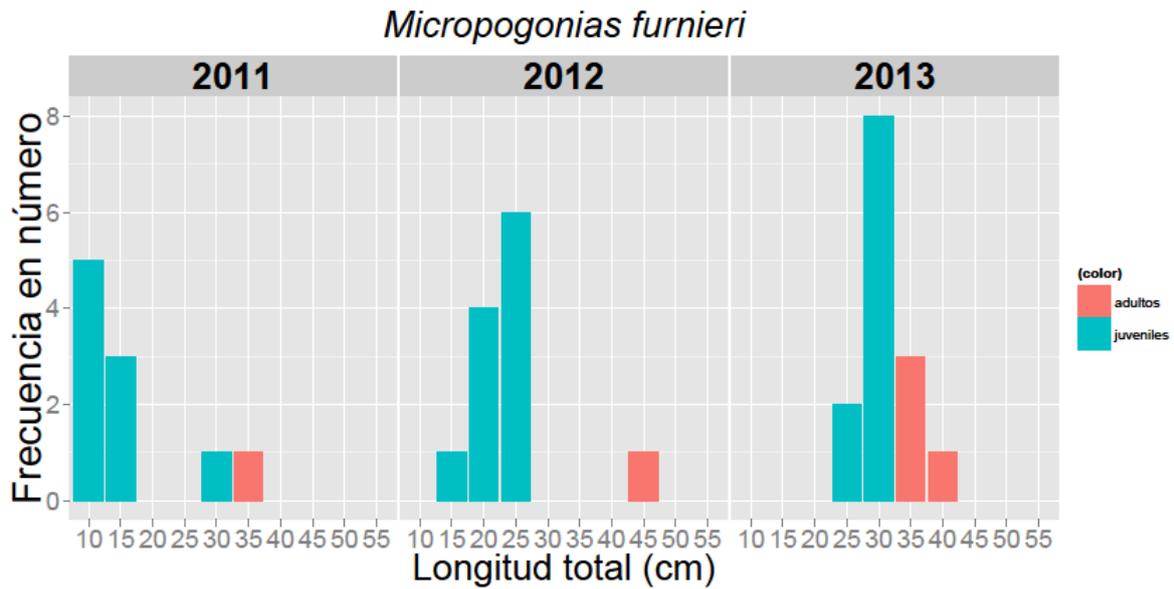


Figura 4.10. Distribución de tallas de los ejemplares de *M. furnieri* analizados por estadio ontogenético y período de muestreo: 2011 (n: 10), 2012 (n: 12) y 2013 (n: 14).

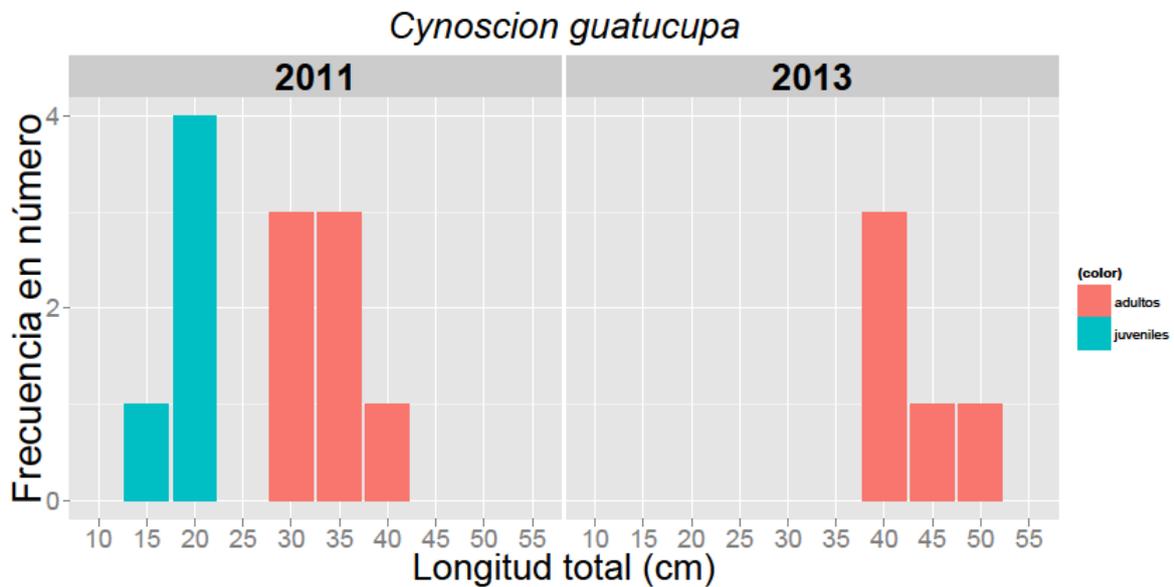


Figura 4.11. Distribución de tallas de los ejemplares de *C. guatucupa* analizados por estadio ontogenético y período de muestreo: 2011 (n: 12) y 2013 (n: 5).

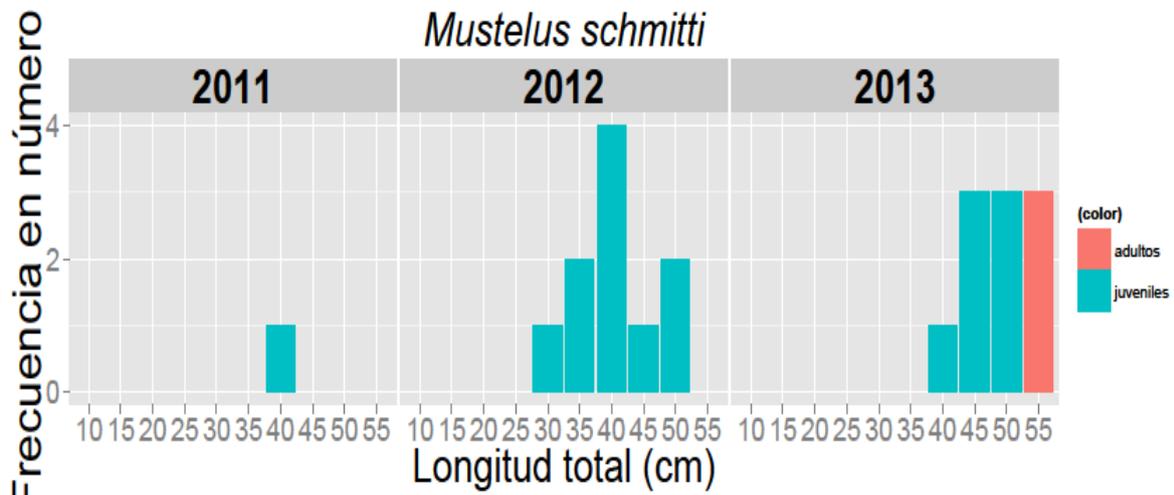


Figura 4.12 Distribución de tallas de los ejemplares de *M. schmitti* analizados por estadio ontogenético y período de muestreo: 2011 (n: 1), 2012 (n: 10) y 2013 (n: 10).

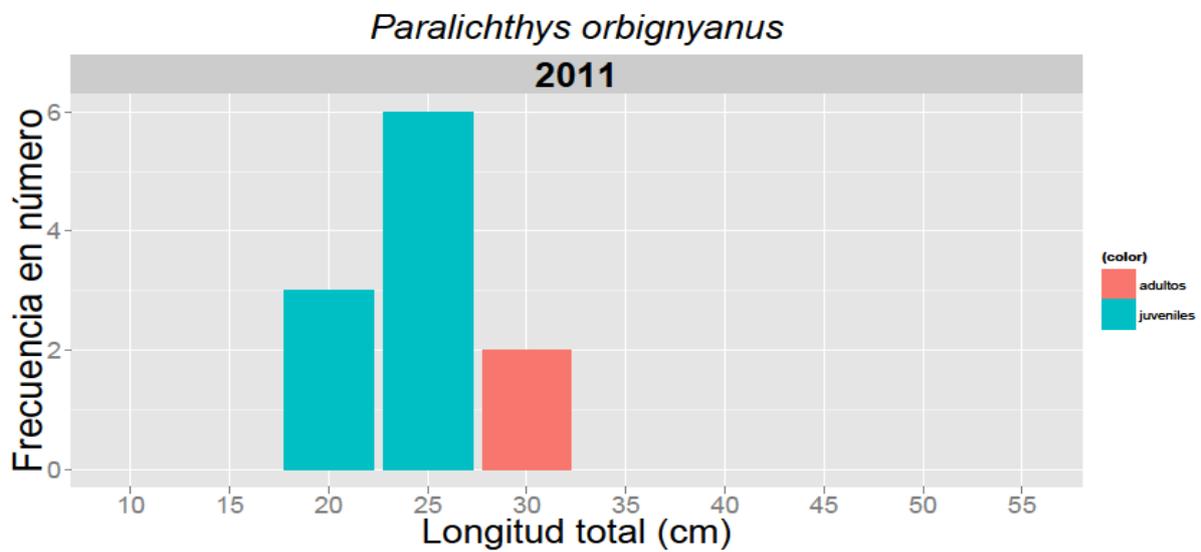


Figura 4.13. Distribución de tallas de los ejemplares de *P. orbignyanus* analizados por estadio ontogenético y período de muestreo: 2011 (n: 11).

En una **evaluación global** de los niveles de **metales en las diferentes especies**, sin diferenciar estadios, se registraron diferencias en el **Cu** a nivel **branquial** ($p < 0,001$), siendo *P. orbignyanus* la especie con las máximas concentraciones. Se encontraron disimilitudes estadísticamente significativas en las concentraciones de **Cu, Cr y Zn** a nivel **hepático**, siendo *C. guatucupa* quien registró los máximos significativos para los tres metales ($p < 0,001$), además de *O. argentinensis* para el **Zn** exclusivamente ($p < 0,01$). También se encontraron diferencias en **Hg** a nivel **muscular** ($p < 0,05$), donde *O. argentinensis* se destacó con los mayores niveles respecto a casi todas las demás especies, con la excepción de *M. schmitti*. Es importante destacar que *P. orbignyanus* se destacó por registrar los mayores valores promedios de los metales **Cr, Ni y Zn** en tejido **branquial, Pb** a nivel **hepático** y **Cu, Mn y Zn** a nivel **muscular**, aunque sin diferencias estadísticamente significativas. *M. schmitti*, a su vez, en el promedio general de datos presentó los **mínimos valores** de los metales **Cr, Fe, Ni, Pb y Zn en branquias e hígado** respecto al resto de las especies.

Tabla 4.1. Concentraciones de los metales ($\mu\text{g/g}$) en branquias (promedio \pm desvío estándar) agrupados según especie. Las diferencias estadísticamente significativas que se encontraron entre las especies para igual metal ($p < 0,05$) se indican en subrayado. <LDM: por debajo del límite de detección del método; *B.a.*: *Brevoortia aurea*; *O.a.*: *Odontesthes argentinensis*; *M.f.*: *Micropogonias furnieri*; *C.g.*: *Cynoscion guatucupa*; *P.o.*: *Paralichthys orbignyanus*; *M.s.*: *Mustelus schmitti*.

| BRANQUIAS | | | | | | |
|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|
| | <i>B.a.</i> | <i>O.a.</i> | <i>M.f.</i> | <i>C.g.</i> | <i>P.o.</i> | <i>M.s.</i> |
| n | 26 | 37 | 31 | 17 | 6 | 20 |
| Cd | 0,061 \pm 0,014 | 0,066 \pm 0,033 | <LDM | 0,066 \pm 0,024 | <LDM | 0,060 \pm 0,021 |
| Cu | 0,92 \pm 0,65 | 1,1 \pm 0,77 | 0,90 \pm 0,48 | 0,94 \pm 0,57 | <u>2,5\pm1,9</u> | 0,73 \pm 0,16 |
| Cr | 0,60 \pm 0,64 | 0,69 \pm 0,70 | 0,37 \pm 0,25 | 0,78 \pm 0,86 | 0,80 \pm 1,1 | 0,073 \pm 0,04 |
| Fe | 1100 \pm 1300 | 1600 \pm 2400 | 540 \pm 390 | 1200 \pm 1300 | 1100 \pm 1800 | 96 \pm 100 |
| Hg | 0,026 \pm 0,016 | 0,049 \pm 0,045 | 0,050 \pm 0,050 | 0,027 \pm 0,024 | 0,040 \pm 0,030 | 0,090 \pm 0,030 |
| Mn | 21 \pm 18 | 17 \pm 21 | 12 \pm 6,2 | 16 \pm 14 | 17 \pm 29 | 1,3 \pm 1,5 |
| Ni | 0,31 \pm 0,44 | 0,33 \pm 0,36 | 0,32 \pm 0,24 | 0,32 \pm 0,37 | 0,84 \pm 1,5 | 0,14 \pm 0,26 |
| Pb | 0,63 \pm 0,16 | 0,64 \pm 0,22 | 0,64 \pm 0,20 | 0,73 \pm 0,61 | 0,81 \pm 0,55 | 0,63 \pm 0,16 |
| Zn | 21 \pm 9,1 | 23 \pm 6,9 | 15 \pm 6,8 | 18 \pm 7,1 | 30 \pm 12 | 7,6 \pm 2,2 |

Tabla 4.2. Concentraciones de los metales ($\mu\text{g/g}$) en hígado (promedio \pm desvío estándar) agrupados según especie. Las diferencias estadísticamente significativas que se encontraron entre las especies para igual metal ($p < 0,05$) se indican en subrayado. <LDM: por debajo del límite de detección del método; *B.a.*: *Brevoortia aurea*; *O.a.*: *Odontesthes argentinensis*; *M.f.*: *Micropogonias furnieri*; *C.g.*: *Cynoscion guatucupa*; *P.o.*: *Paralichthys orbignyanus*; *M.s.*: *Mustelus schmitti*. n.d.: no se realizó la determinación del analito por falta de muestra

| HÍGADO | | | | | | |
|---------------|-------------------|------------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|-------------------|
| | <i>B.a.</i> | <i>O.a.</i> | <i>M.f.</i> | <i>C.g.</i> | <i>P.o.</i> | <i>M.s.</i> |
| n | 22 | 34 | 28 | 15 | 7 | 21 |
| Cd | 0,39 \pm 0,41 | 0,15 \pm 0,18 | 0,43 \pm 0,99 | 0,45 \pm 0,75 | 0,16 \pm 0,090 | 0,73 \pm 0,79 |
| Cu | 2,4 \pm 1,5 | 6,2 \pm 5,8 | 4,6 \pm 2,6 | <u>95\pm120</u> | 5,9 \pm 6,0 | 2,7 \pm 1,2 |
| Cr | 0,13 \pm 0,23 | 0,11 \pm 0,090 | 0,077 \pm 0,047 | <u>0,23\pm0,17</u> | 0,073 \pm 0,060 | 0,049 \pm 0,058 |
| Fe | 500 \pm 1200 | 170 \pm 95 | 180 \pm 220 | 300 \pm 130 | 220 \pm 340 | 92 \pm 63 |
| Hg | 0,043 \pm 0,030 | 0,074 \pm 0,038 | 0,056 \pm 0,050 | 0,061 \pm 0,032 | n.d. | 0,12 \pm 0,090 |
| Mn | 10 \pm 31 | 0,98 \pm 0,57 | 1,9 \pm 1,4 | 1,1 \pm 0,58 | 5,3 \pm 11 | 1,0 \pm 0,61 |
| Ni | 0,17 \pm 0,32 | 0,12 \pm 0,29 | 0,28 \pm 0,33 | 0,17 \pm 0,13 | 0,18 \pm 0,14 | 0,11 \pm 0,16 |
| Pb | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | 2,7 \pm 5,7 | <LDM |
| Zn | 22 \pm 18 | <u>38\pm9,9</u> | 26 \pm 6,8 | <u>44\pm15</u> | 19 \pm 12 | 8,9 \pm 2,5 |

Tabla 4.3. Concentraciones de los metales ($\mu\text{g/g}$) en músculo (promedio \pm desvío estándar) agrupados según especie. Las diferencias estadísticamente significativas que se encontraron entre las especies para igual metal ($p < 0,05$) se indican en subrayado. <LDM: por debajo del límite de detección del método; *B.a.*: *Brevoortia aurea*; *O.a.*: *Odontesthes argentinensis*; *M.f.*: *Micropogonias furnieri*; *C.g.*: *Cynoscion guatucupa*; *P.o.*: *Paralichthys orbignyanus*; *M.s.*: *Mustelus schmitti*.

| MÚSCULO | | | | | | |
|----------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | <i>B.a.</i> | <i>O.a.</i> | <i>M.f.</i> | <i>C.g.</i> | <i>P.o.</i> | <i>M.s.</i> |
| n | 26 | 37 | 36 | 17 | 11 | 21 |
| Cd | <LDM | <LDM | <LDM | 0,094 \pm 0,16 | <LDM | <LDM |
| Cu | <LDM | <LDM | 0,72 \pm 0,15 | <LDM | 1,4 \pm 2,4 | <LDM |
| Cr | 0,076 \pm 0,067 | 0,13 \pm 0,28 | 0,055 \pm 0,089 | 0,33 \pm 0,57 | 0,030 \pm 0,028 | 0,049 \pm 0,042 |
| Fe | 14 \pm 12 | 15 \pm 17 | 210 \pm 1200 | 12 \pm 12 | 4,7 \pm 4,8 | 19 \pm 13 |
| Hg | 0,031 \pm 0,011 | <u>0,090\pm0,044</u> | 0,051 \pm 0,046 | 0,042 \pm 0,031 | 0,040 \pm 0,01 | 0,089 \pm 0,04 |
| Mn | 0,26 \pm 0,26 | 0,10 \pm 0,19 | 0,22 \pm 0,43 | <LDM | 0,30 \pm 0,31 | 0,14 \pm 0,20 |
| Ni | 0,030 \pm 0,025 | 0,62 \pm 3,3 | 0,090 \pm 0,090 | 0,070 \pm 0,12 | 0,12 \pm 0,10 | 0,060 \pm 0,058 |
| Pb | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM | <LDM |
| Zn | 3,8 \pm 2,1 | 6,3 \pm 3,3 | 4,6 \pm 3,1 | 4,5 \pm 3,2 | 7,3 \pm 4,0 | 2,8 \pm 0,57 |

Concentración de metales para cada especie ictícola

Brevoortia aurea

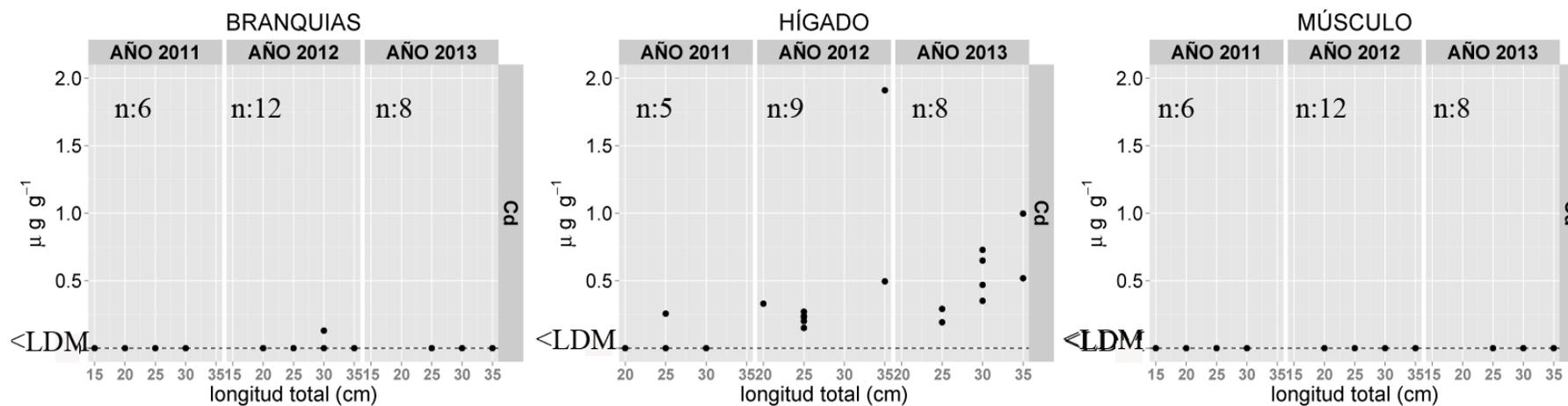
Brevoortia aurea es una especie planctófaga que se ubica en el menor nivel trófico dentro de las especies estudiadas, siendo este **L₂-L₃** (Marcovecchio *et al.*, 1988, Valiñas *et al.*, 2012). Algunos metales en sus tejidos contaron con más del 40% del total de los datos con niveles por debajo del LDM, como es el caso de **Pb** en los tres tejidos, **Cu** y **Cd** en branquias y músculo y **Ni** en músculo.

De esta especie se analizaron mayoritariamente individuos adultos, solo se trabajó con dos juveniles en 2011, un único ejemplar juvenil en 2012, mientras que en 2013 no se registraron juveniles (Figura 4.8). Por lo tanto, no se analizaron posibles diferencias en las concentraciones de metales en los tejidos según la **clasificación** de los individuos en **juveniles o adultos**.

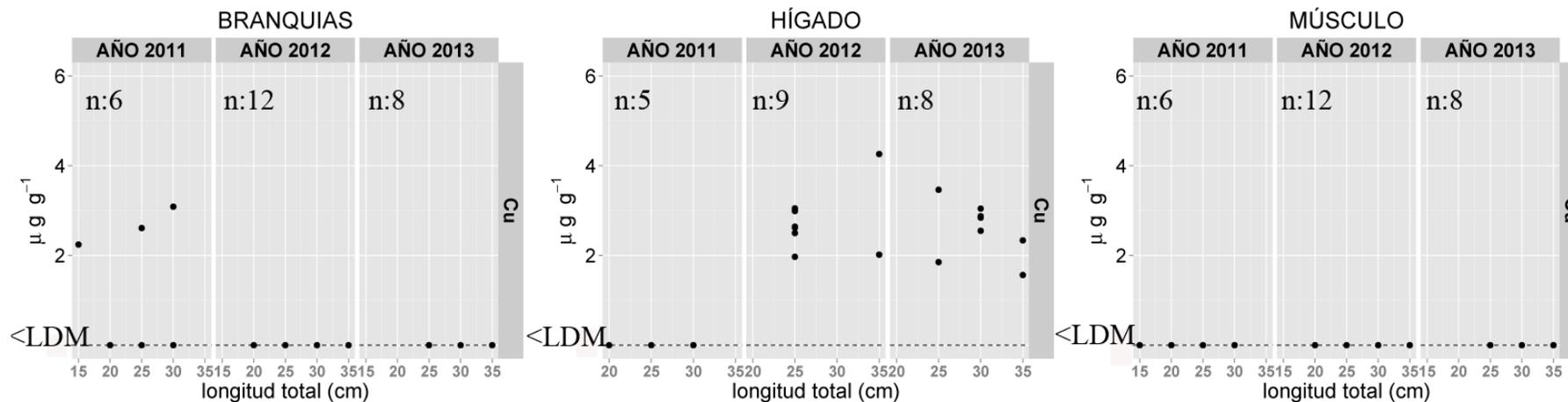
Respecto de los metales analizados, en el caso del **Cr** se encontraron mayores niveles en **branquia** respecto a los tejidos restantes ($p < 0,001$), con valores máximos de **2,4 µg/g** (Figura 4.14 C). Los metales **Fe**, **Mn** y **Ni** se concentraron mayoritariamente en **branquia** respecto a músculo ($p < 0,01$), con niveles máximos de **5.900**, **83** y **1,8 µg/g** respectivamente (Figura 4.14 D, F y G). El **Zn** se acumuló mayoritariamente en **hígado y branquia** con diferencias estadísticas respecto a músculo ($p < 0,001$) y valores extremos de **100** y **40 µg/g** respectivamente (Figura 4.14 I). Para **Cd** y **Cu**, la distribución mayoritaria fue hacia el **tejido hepático**, con **valores máximos de 1,9 y 7,4 µg/g** respectivamente (Figura 4.14 A y B). Las bajas concentraciones de estos metales en los tejidos restantes no permitieron realizar un análisis estadístico de los datos. **Hg** no registró diferencias significativas entre los tejidos analizados ($p > 0,05$), aunque si se observaron máximas concentraciones en **hígado**, con **0,06 µg/g** (Figura 4.14 E). Las concentraciones de **Pb**, como ya se mencionó, tuvieron mayoría de las concentraciones por debajo del LDM, aunque algunos valores detectables se encontraron en **branquias**, con un máximo de **1,2 µg/g** (Figura 4.14 H).

De los datos obtenidos para el **período de muestreo**, *B. aurea* presentó diferencias entre las fechas de muestreo, con concentraciones de **Cu, Cr, Fe, Mn, Ni y Zn en branquias superiores en 2011** respecto de las fechas restantes ($p < 0,01$). A **nivel hepático** se hallaron diferencias significativas para **Cu, con concentraciones superiores en 2012 y 2013 respecto a 2011** ($p < 0,001$) y en **Fe con mayores valores en 2012** respecto a **2011** ($p < 0,05$).

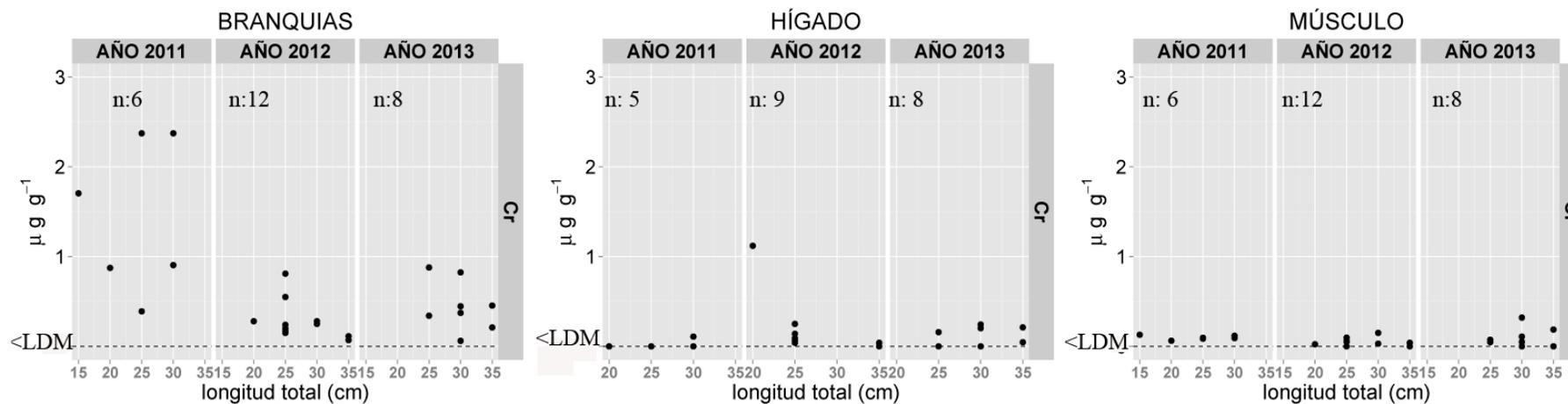
A)



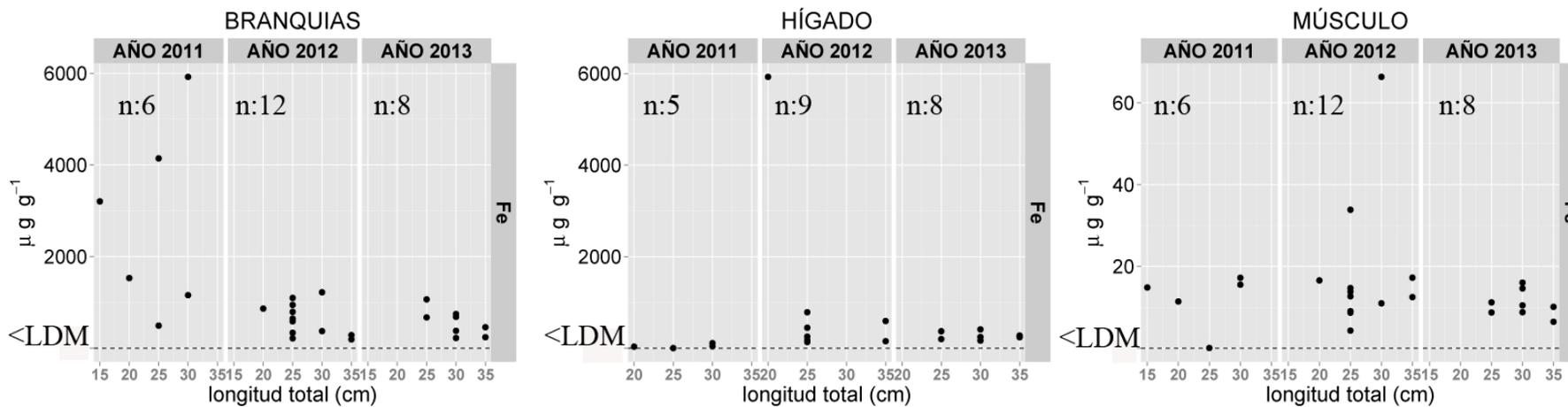
B)



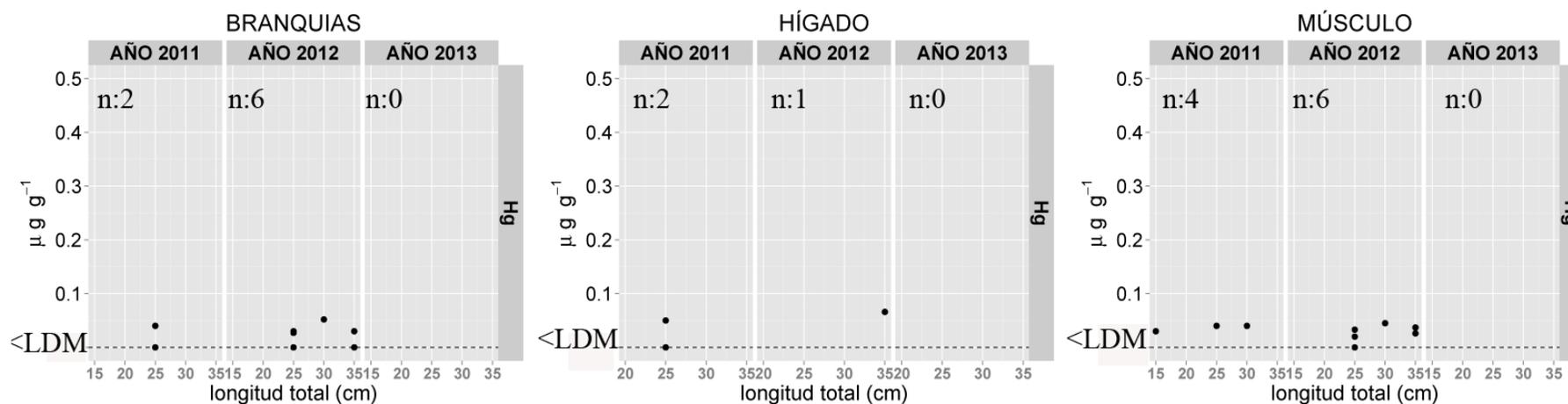
C)



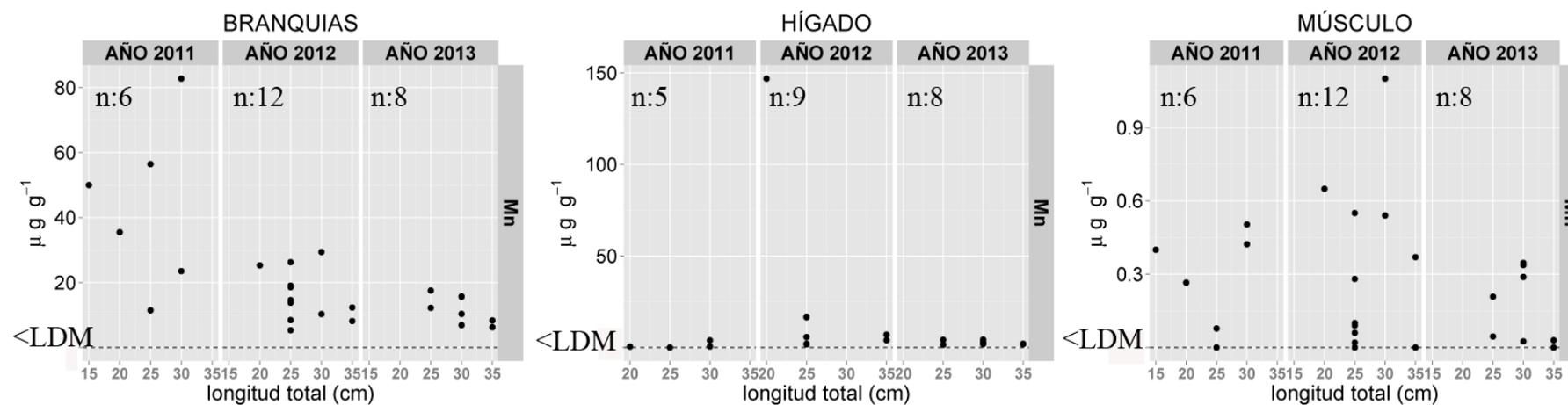
D)



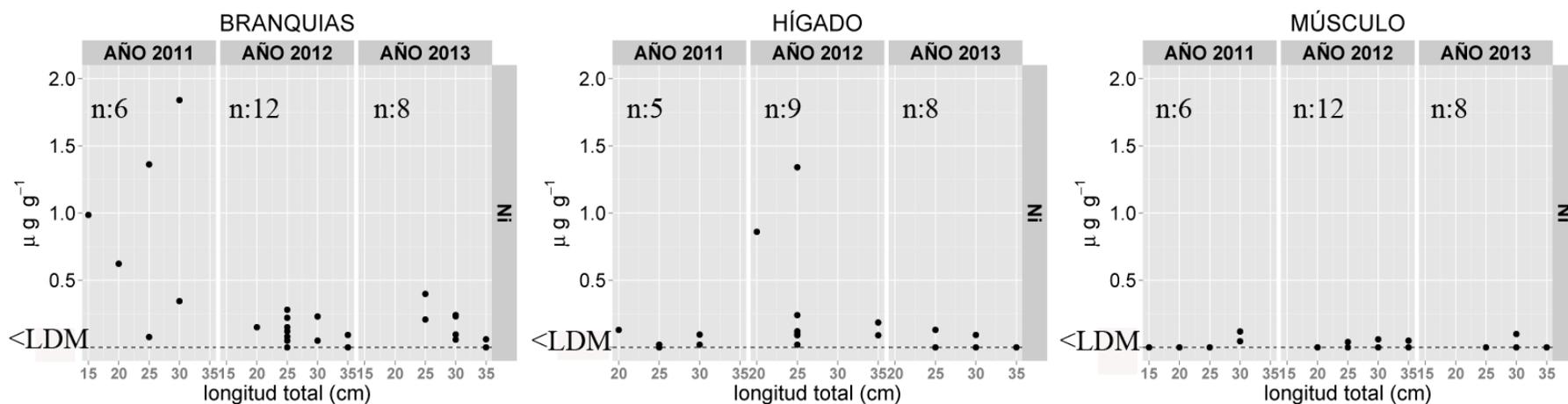
E)



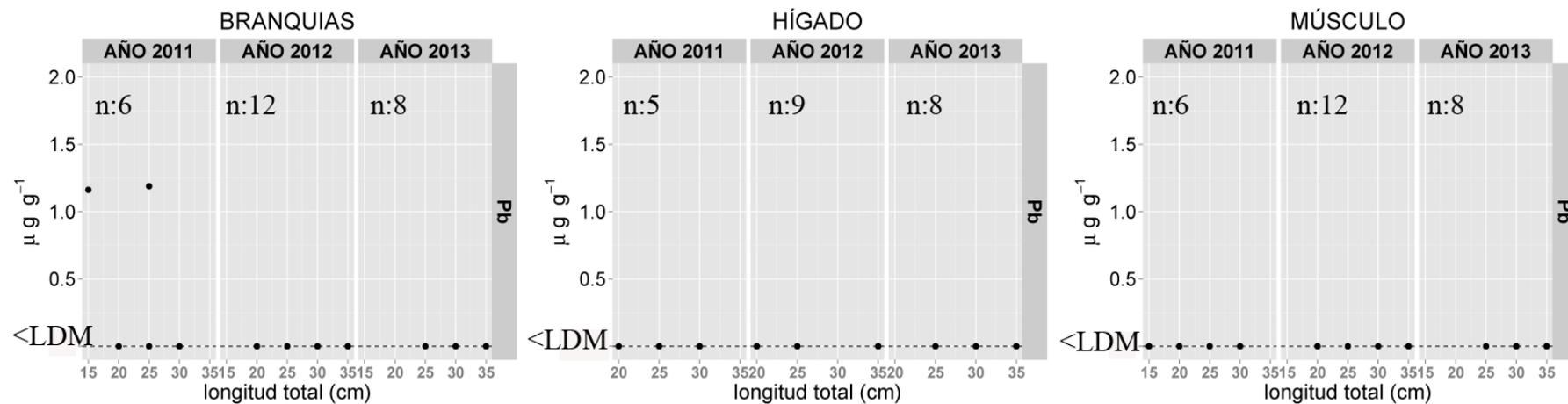
F)



G)



H)



I)

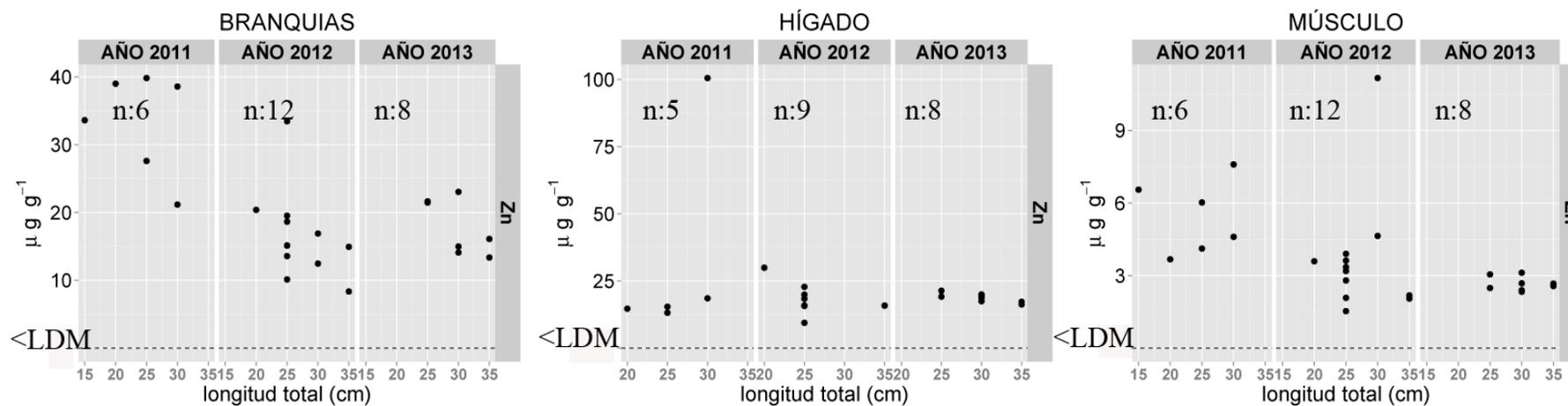


Figura 4.14. Gráficos de las concentraciones correspondientes, en $\mu\text{g/g}$, de: A: Cd, B: Cu, C: Cr, D: Fe, E: Hg, F: Mn, G: Ni, H: Pb e I: Zn; en branquias, hígado y músculo de *B. aurea*. En cada gráfico se presenta el número de ejemplares analizados por tejido y por año (n). La línea discontinua indica que los valores en dicho nivel equivalen a concentraciones por debajo del límite de detección del método (LDM).

Odontesthes argentinensis

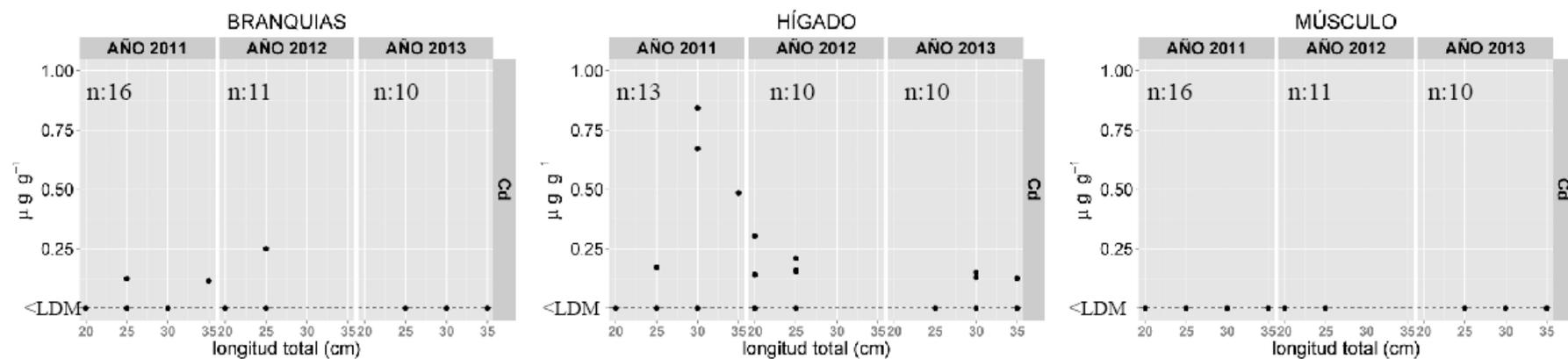
Odontesthes argentinensis es una especie carcinófaga que se ubica tróficamente con *M. furnieri* y *C. guatucupa* en los niveles **L₃-L₄**. Algunos metales en sus tejidos contaron con más del 40% del total de los datos con niveles por debajo del LDM, como es el caso de **Pb** en hígado y de **Pb, Cu y Cd** en branquias y músculo. **Ni** tuvo concentraciones bajas en músculo y lo mismo ocurrió para **Ni y Cd** en hígado de los ejemplares recolectados en 2011 y 2013.

De esta especie se analizaron únicamente individuos adultos (Figura 4.9) y, por lo tanto, no se pudieron evaluar posibles diferencias en las concentraciones de metales en los tejidos según la **clasificación** de los mismos en **juveniles o adultos**.

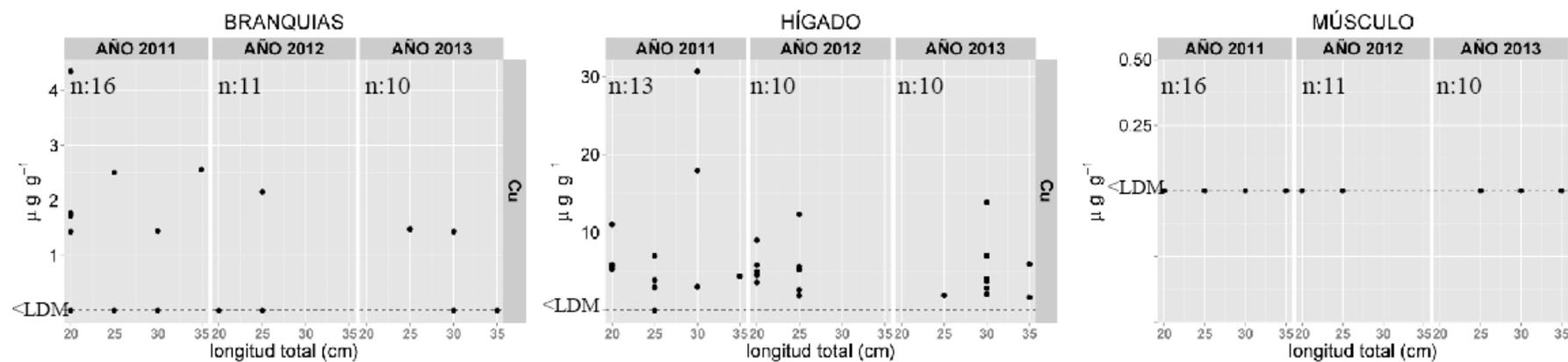
Para los metales **Cr, Fe y Mn**, se encontraron mayores niveles en **branquia** respecto a los tejidos restantes ($p < 0,001$), con máximos de **3,6, 13.600 y 130 µg/g** respectivamente (Figura 4.15 C, D y F). Para **Cd, Cu y Zn** la distribución fue mayoritaria hacia el tejido **hepático** por sobre branquia y músculo, con valores máximos de **0,84, 31 y 65 µg/g** respectivamente (Figura 4.15 A, B e D). Las bajas concentraciones de Cd y Cu en los tejidos restantes no permitieron realizar un análisis estadístico de los datos aunque si se encontraron diferencias significativas para Zn ($p < 0,0001$). El **Hg** se concentró mayoritariamente en **músculo** respecto a branquia ($p < 0,05$) con un máximo de **0,17 µg/g** (Figura 4.15 E). Aunque Ni y Pb registraron bajas concentraciones en general, **Ni** tuvo un máximo de **20 µg/g** en **músculo** y **Pb** un pico de **1,6 µg/g** en branquia (Figura 4.15 G y H).

Durante el **período de muestreo**, a nivel de tejido **branquial** se hallaron mayores concentraciones de **Cr, Fe, Mn, Ni y Zn** en los ejemplares de **2011** respecto al **2012** ($p < 0,05$). Esta especie registró mayores concentraciones **hepáticas** de los metales **Fe y Zn en 2012 respecto de 2013** ($p < 0,001$; $p < 0,05$ respectivamente), y de **Cr en 2011** respecto a las fechas restantes ($p < 0,001$). Por último, a nivel **muscular** se hallaron diferencias significativas en los altos niveles **de Fe, Hg y Zn** hallados en los ejemplares de **2012** respecto a **2011** ($p < 0,05$)

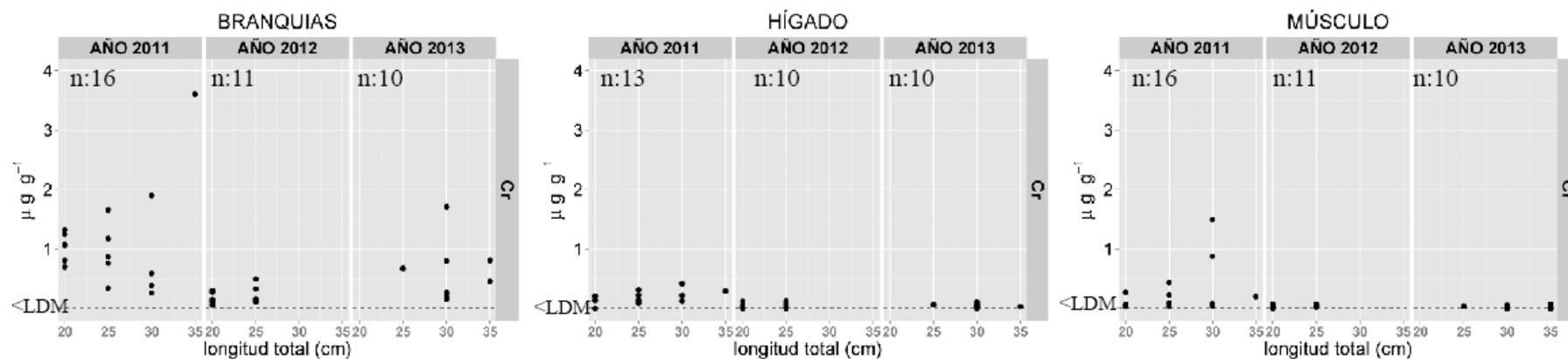
A)



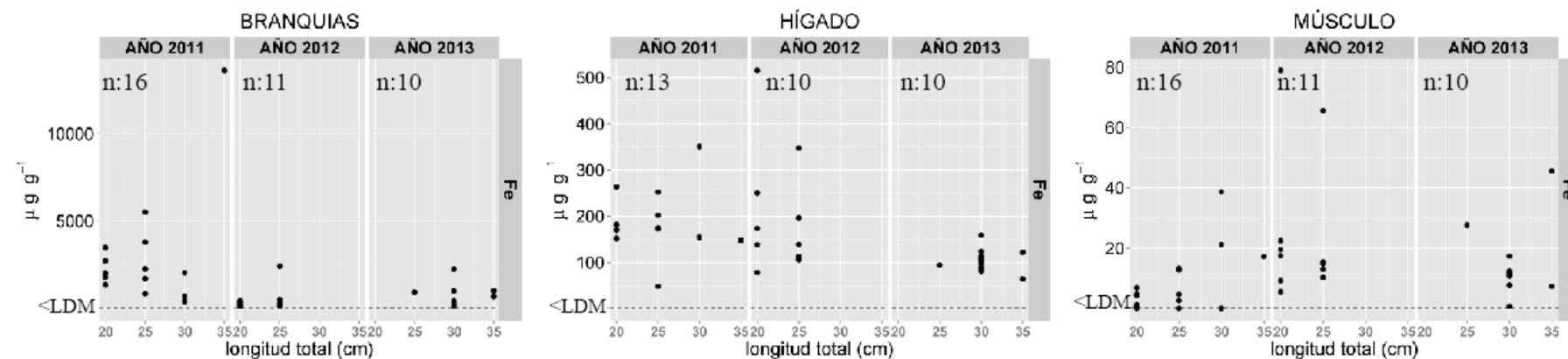
B)



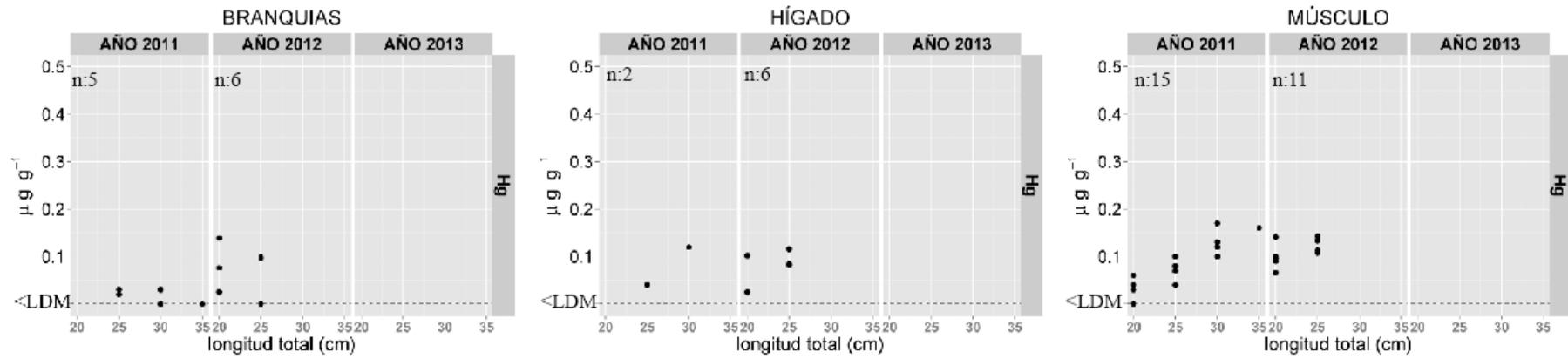
C)



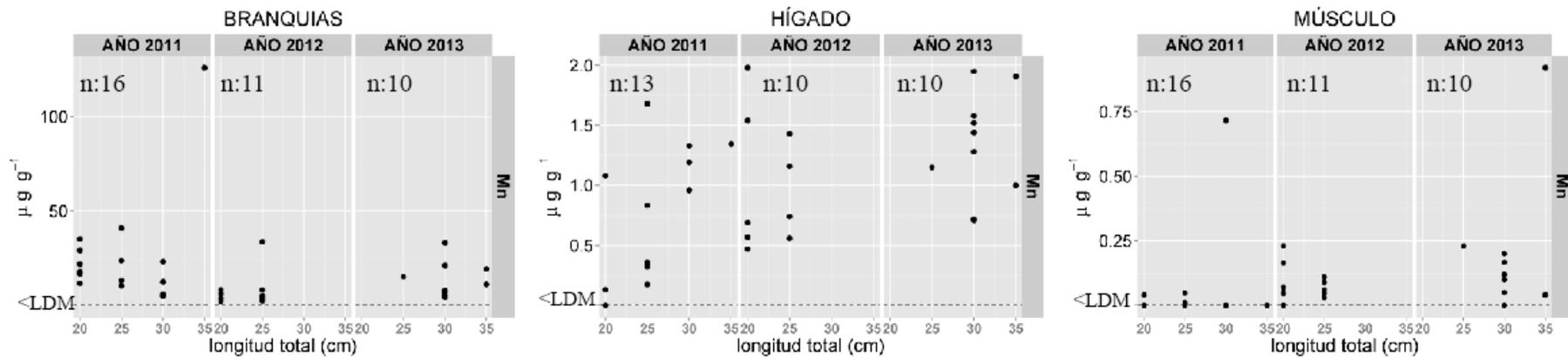
D)



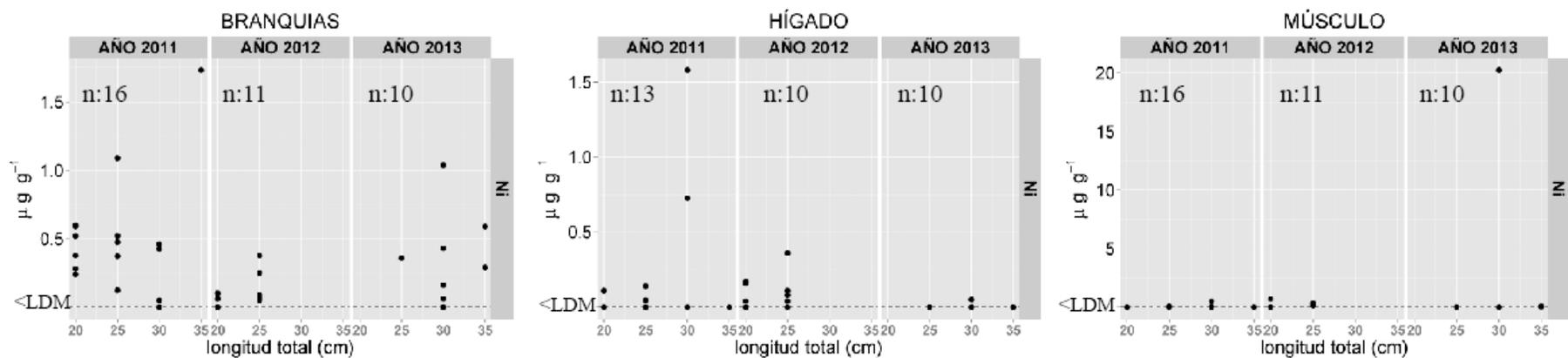
E)



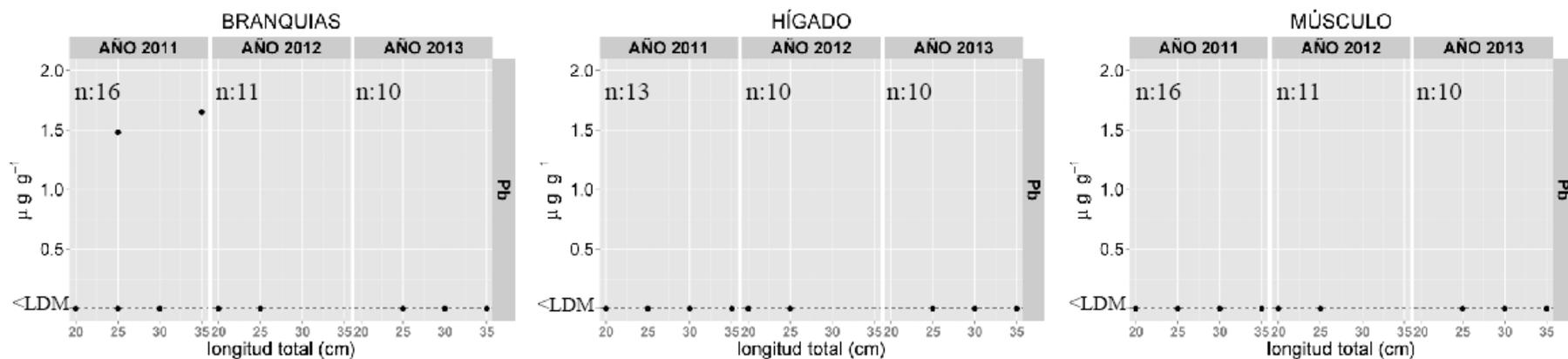
F)



G)



H)



I)

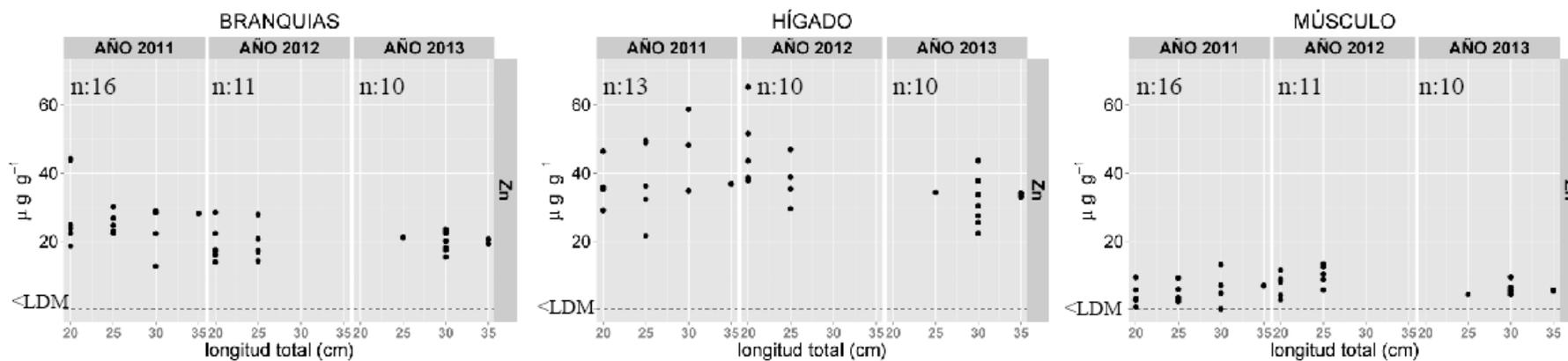


Figura 4.15. Gráficos de las concentraciones correspondientes, en µg/g, de A:Cd, B:Cu, C:Cr, D:Fe, E:Hg, F:Mn, G:Ni, H:Pb e I:Zn; en branquias, hígado y músculo de *O. argentinensis*. En cada gráfico se presenta el número de ejemplares analizados por tejido y por año (n). La línea discontinua indica que los valores en dicho nivel equivalen a concentraciones por debajo del límite de detección del método (LDM).

Micropogonias furnieri

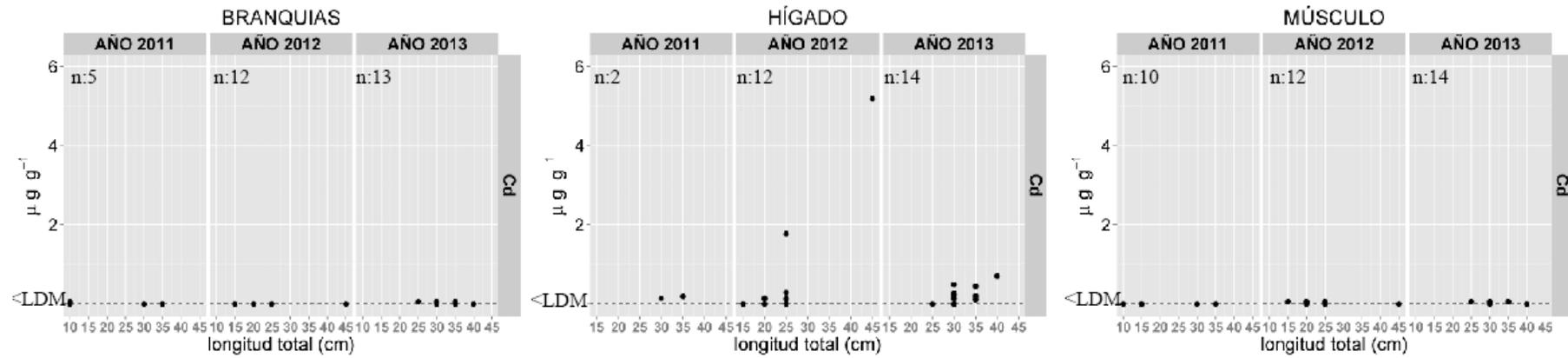
Micropogonias furnieri es una especie carcinófila que se ubica tróficamente en el nivel L₃-L₄. Algunos metales en sus tejidos contaron con más del 40% del total de los datos con niveles por debajo del LDM, como es el caso de **Pb** en los tres tejidos y de **Cu** y **Cd** en branquias y músculo.

De acuerdo a la **clasificación** de los individuos en **juveniles o adultos** (Figura 4.10), se encontraron **diferencias significativas** en las concentraciones de los metales para los diferentes tejidos en el **muestreo de 2013**. **Cu** se registró en mayores niveles en **tejido hepático de juveniles respecto a los de adultos** ($p < 0,05$) y **Zn** tuvo niveles significativamente superiores en **juveniles** tanto a **nivel hepático como muscular** ($p < 0,01$).

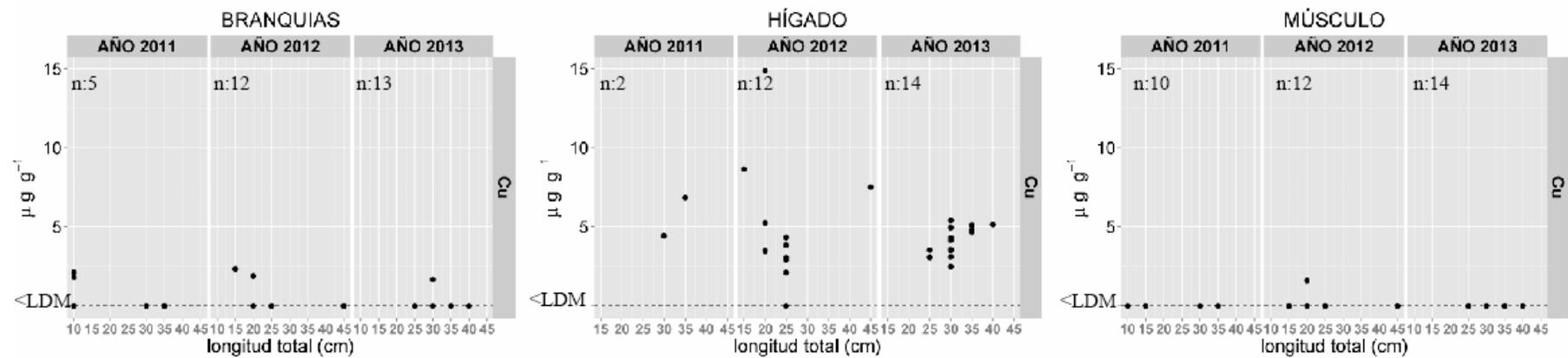
En el caso de **Cr** y **Mn**, se encontraron mayores niveles en **branquia** respecto a los tejidos restantes ($p < < 0,001$) con concentraciones máximas de **1,2** y **32 µg/g** respectivamente (Figura 4.16 C y F). Para **Cd**, **Cu** y **Zn**, la distribución mayoritaria fue hacia el tejido **hepático** por sobre branquias y músculo, con concentraciones máximas de **5,2**, **15** y **48 µg/g** respectivamente (Figura 4.16 A, B e D). Las bajas concentraciones de Cd y Cu en los tejidos restantes no permitieron realizar un análisis estadístico de los datos aunque si se encontraron diferencias significativas para Zn ($p < < 0,0001$). **Ni** se concentró mayoritariamente en **hígado** respecto a músculo ($p < < 0,0001$) con valores máximos de **1,5 µg/g** (Figura 4.16 G). Aunque no se encontraron diferencias significativas para **Fe** y **Hg** en la distribución entre tejidos ($p > 0,05$), se registró un máximo de **Fe** de **7.250 µg/g** y de **Hg** de **0,21 µg/g**, ambos en **tejido muscular** (Figura 4.16 D y E). Aunque el **Pb**, en general, registró concentraciones por debajo del LDM, presentó un máximo de **1,4 µg/g en branquias** (Figura 4.16 H).

Respecto al **período de muestreo**, *M. furnieri* registró mayores concentraciones en **2011** de los metales **Mn**, **Ni en branquias y músculo** ($p < 0,01$) y de **Zn** exclusivamente **a nivel branquial** ($p < 0,001$) respecto de 2012 y 2013.

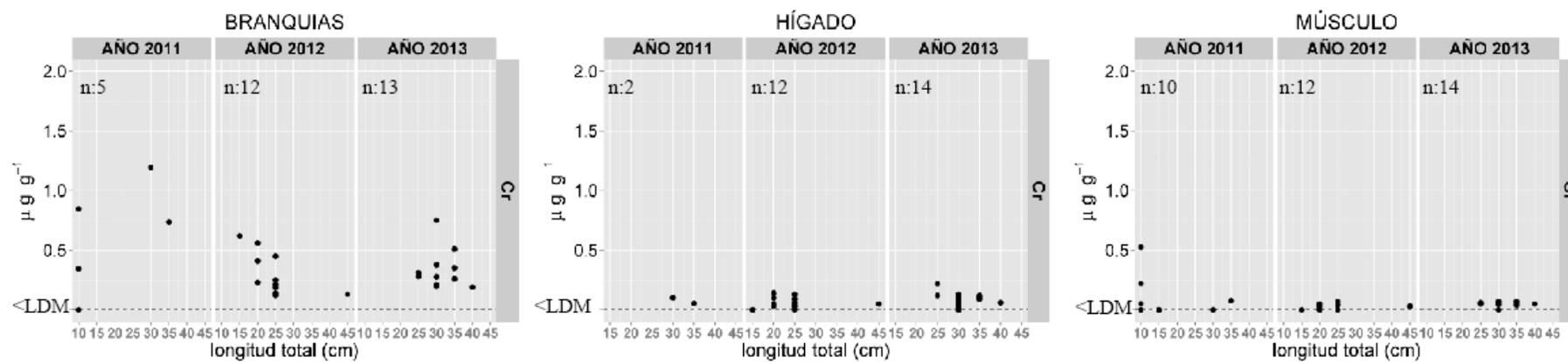
A)



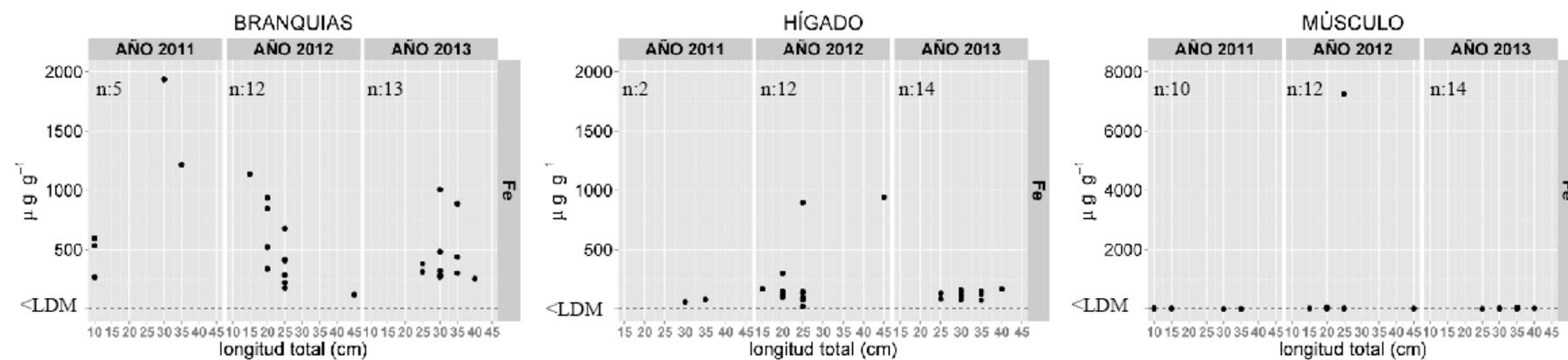
B)



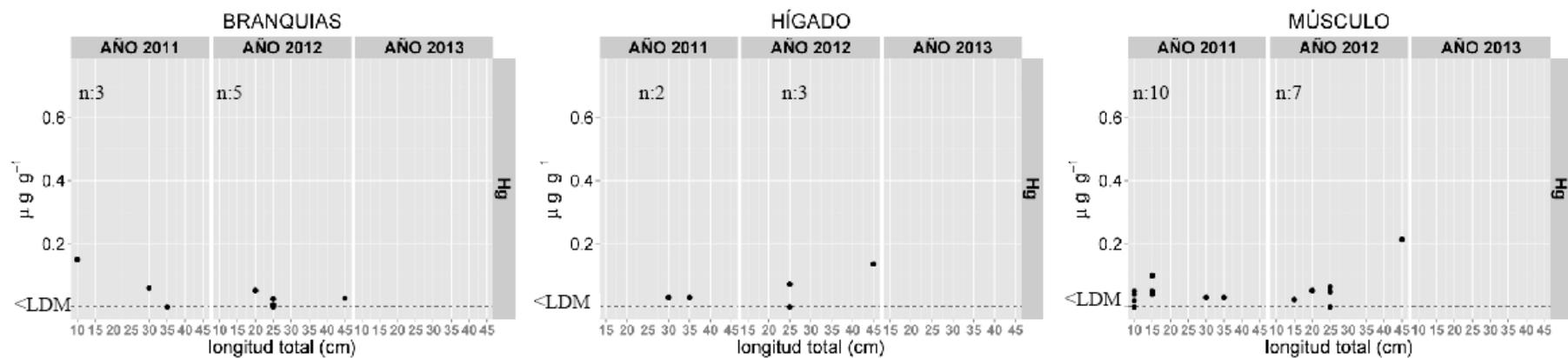
C)



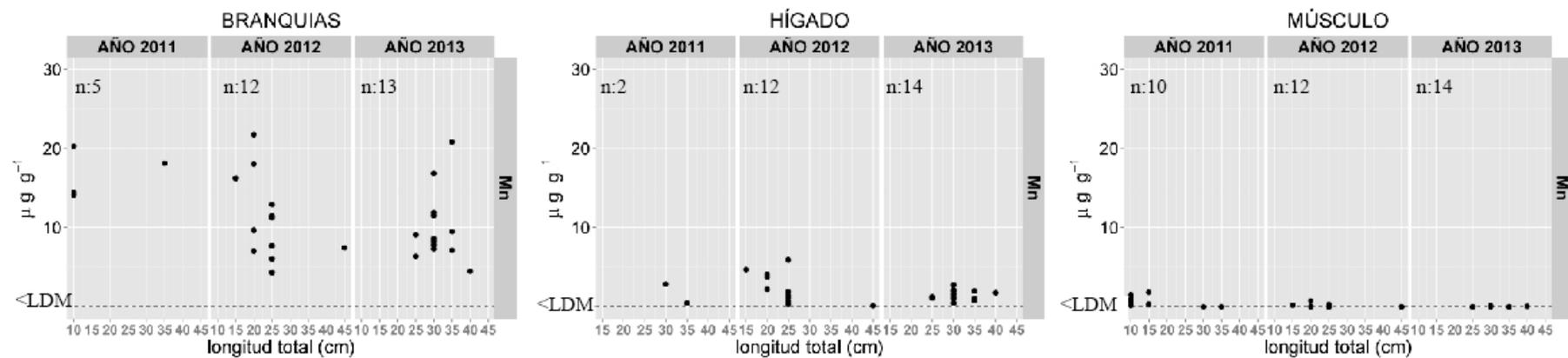
D)



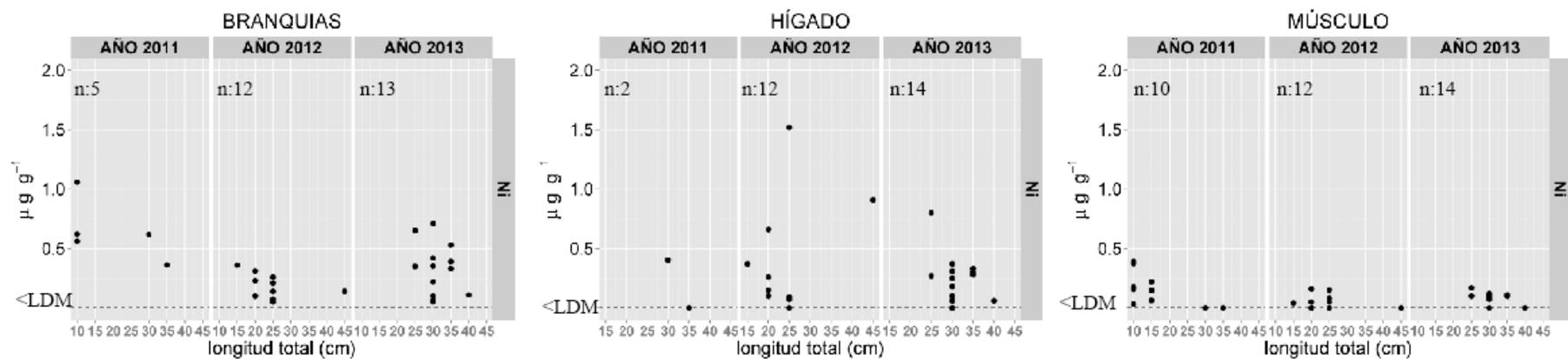
E)



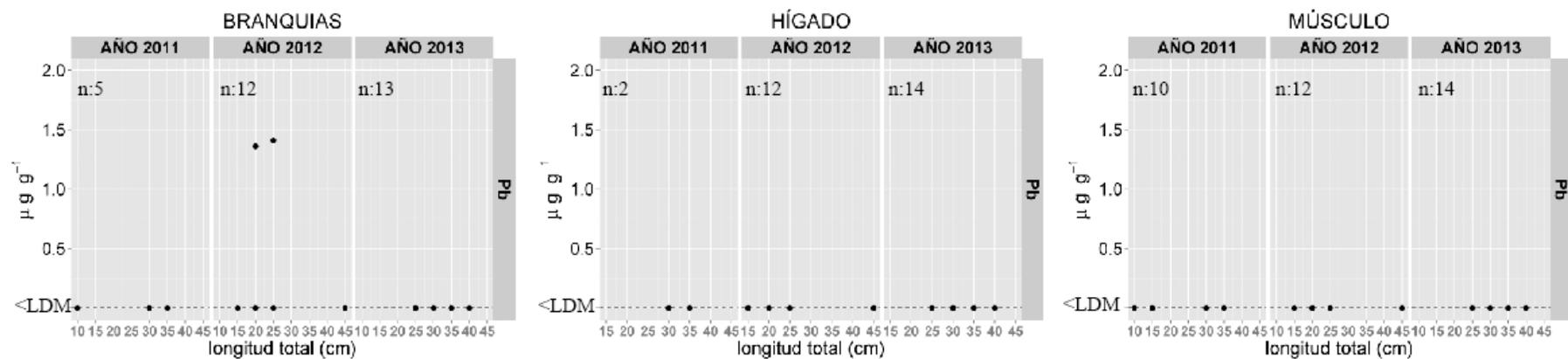
F)



G)



H)



I)

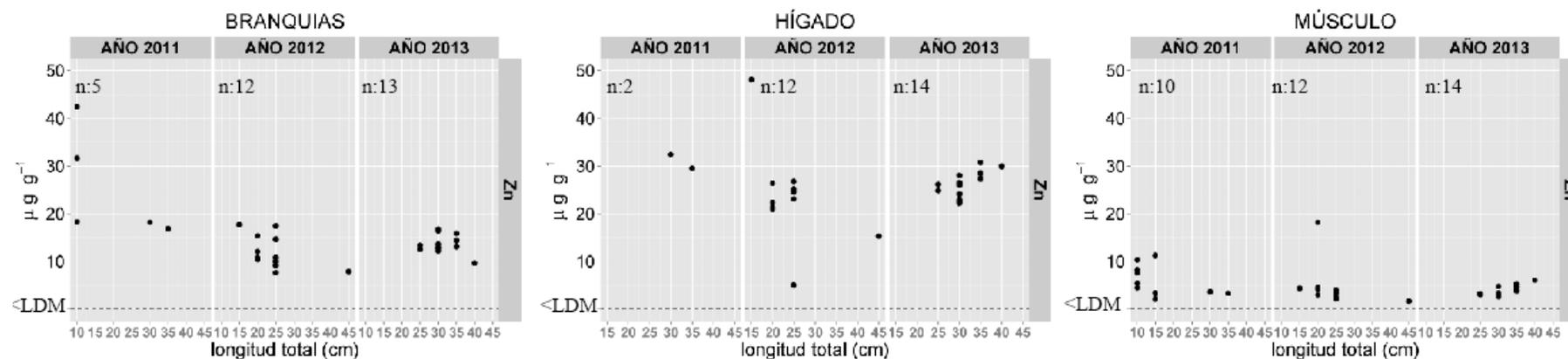


Figura 4.16. Gráficos de las concentraciones correspondientes, en µg/g, de: A:Cd, B:Cu, C:Cr, D:Fe, E:Hg, F:Mn, G:Ni, H:Pb e I:Zn; en branquias, hígado y músculo de *M. furnieri*. En cada gráfico se presenta el número de ejemplares analizados por tejido y por año (n). La línea discontinua indica que los valores en dicho nivel equivalen a concentraciones por debajo del límite de detección del método (LDM).

Cynoscion guatucupa

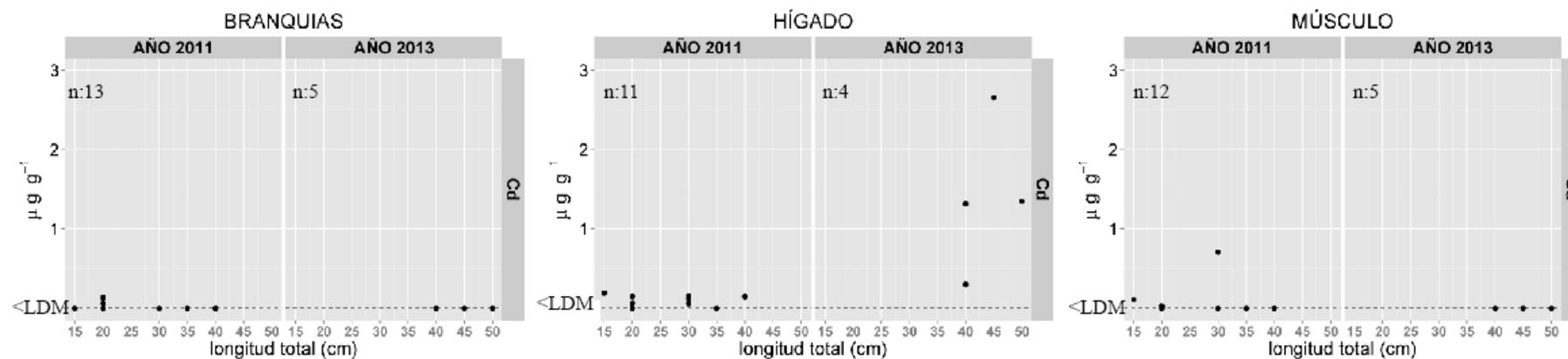
Cynoscion guatucupa es una especie carcinófaga bentónica, anelidófaga e ictiófaga, que se ubica tróficamente en el nivel **L₃-L₄** (Marcovecchio *et al.*, 1988). Algunos metales en sus tejidos contaron con más del 40% del total de los datos con niveles por debajo del LDM, como es el caso de **Pb** en los tres tejidos, **Hg** en branquias, **Cu** y **Cd** en branquias y músculo y **Ni** y **Mn** exclusivamente en músculo.

De acuerdo a la **clasificación** de los individuos en **juveniles o adultos** (Figura 4.11), se encontraron **diferencias significativas** en las concentraciones de los metales para los diferentes tejidos en el **muestreo del año 2011**. A **nivel branquial**, **Cr** y **Fe** se concentraron significativamente en individuos **juveniles respecto a adultos** ($p < 0,05$). Tanto **Cu** como **Zn** se registraron en mayores niveles en **tejido hepático de adultos respecto a los de juveniles** ($p < 0,05$). A su vez, el **músculo** registró **mayores valores significativos de Zn y Hg** también en **juveniles** en comparación con **adultos** ($p < 0,05$).

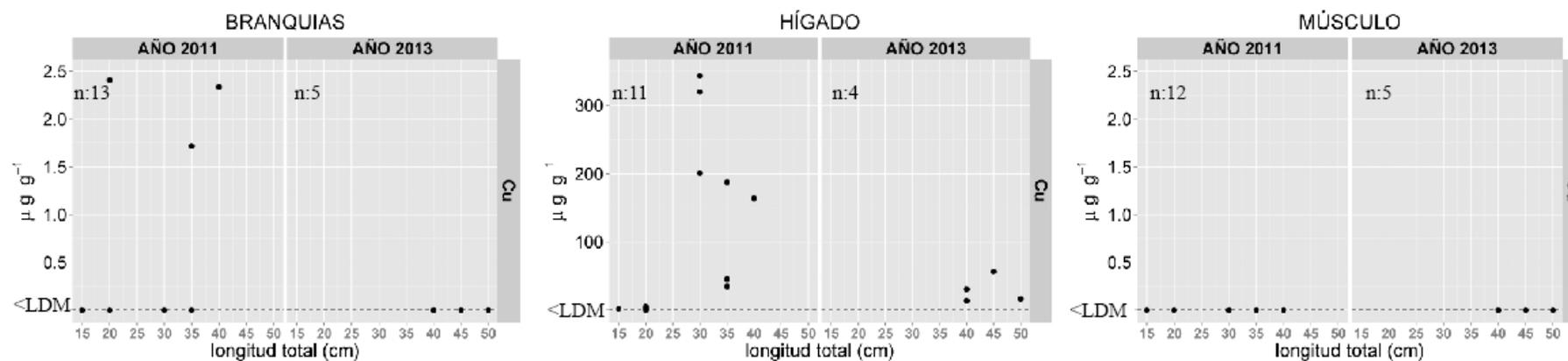
En el caso de **Fe** y **Mn**, se encontraron mayores niveles en **branquia** respecto a los tejidos restantes (para Mn las comparaciones son exclusivamente con tejido hepático), con diferencias estadísticamente significativas en el caso del Fe ($p < 0,001$) y valores máximos de **5.500** y **60 µg/g** respectivamente (Figura 4.17 D y F). Para **Cr** y **Ni**, los niveles fueron superiores en **branquia** respecto a músculo, con diferencias estadísticamente significativas en el caso del Cr ($p < 0,001$), y valores máximos de **3,9** y **1,6 µg/g** respectivamente (Figura 4.17 C y G). Para los metales **Cu** y **Zn** la distribución fue mayoritaria hacia el tejido **hepático** por sobre branquia y músculo, con máximos de **340** y **78 µg/g** respectivamente (Figura 4.17 B e I). Las bajas concentraciones de **Cu** en los tejidos restantes no permitieron realizar un análisis estadístico de los datos aunque para Zn si se encontraron diferencias significativas ($p < 0,0001$). **Cd** se concentró mayoritariamente en **hígado** respecto a branquia con valores máximos de **2,6 µg/g** (Figura 4.17 A). **Hg** no registró diferencias estadísticamente significativas entre hígado y músculo ($p > 0,05$), pero si un máximo de **0,12 µg/g en hígado** (Figura 4.17 E). Aunque se registró mayoría de concentraciones de **Pb** por debajo del LDM en el período de muestreo, se obtuvo un máximo de **3,2 µg/g en branquias** (Figura 4.17 H).

A partir del total del **período de muestreo**, se determinó que esta especie concentró mayores niveles de **Zn y Mn en branquias en 2011** ($p < 0,001$) respecto a 2013. Registró concentraciones de **Cr hepático mayores en 2011** ($p < 0,05$), mientras que las concentraciones de **Cd hepático** fueron superiores en **2013** ($p < 0,01$).

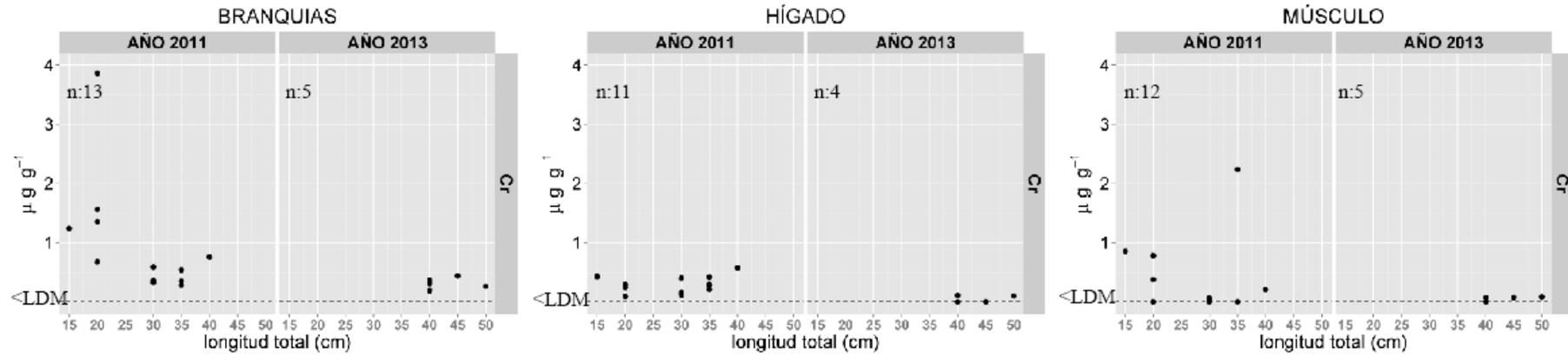
A)



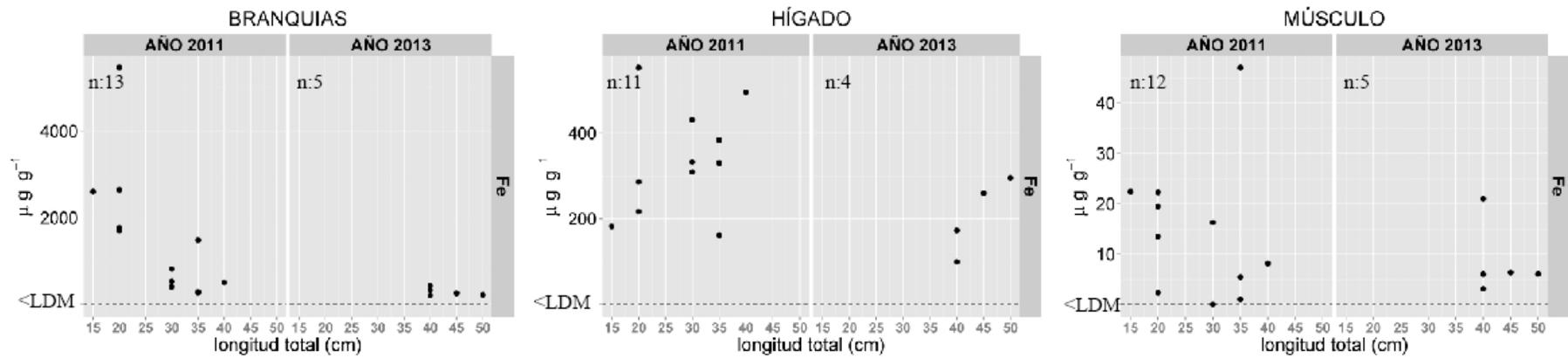
B)



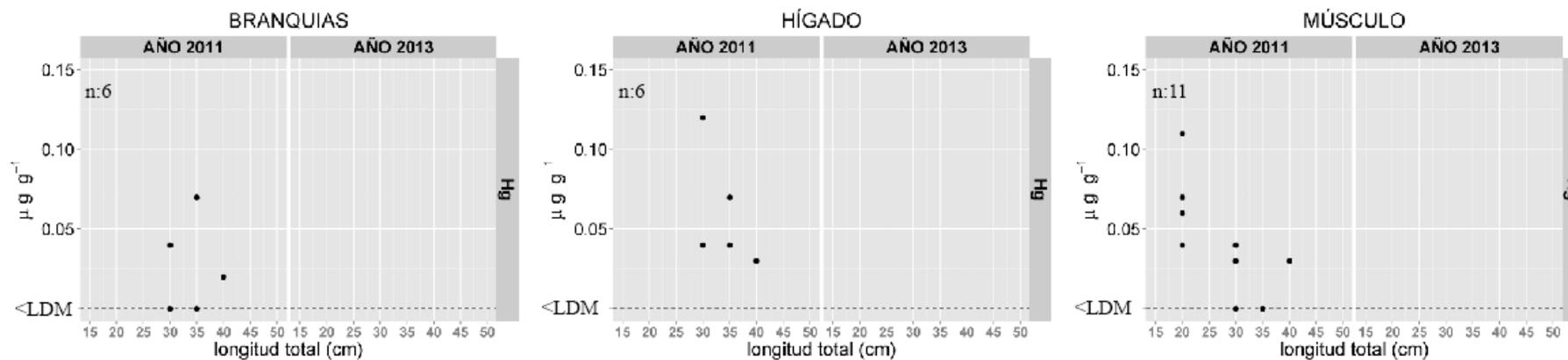
C)



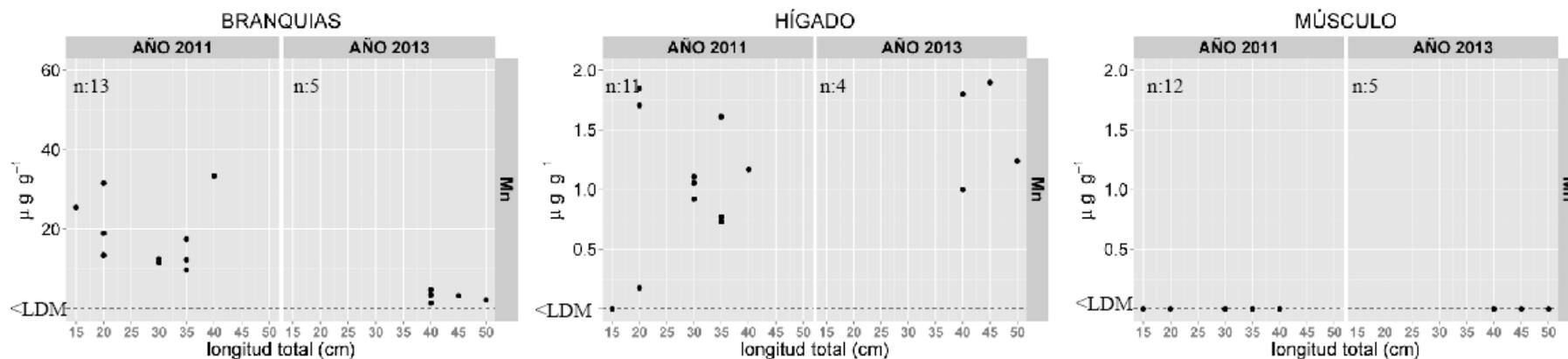
D)



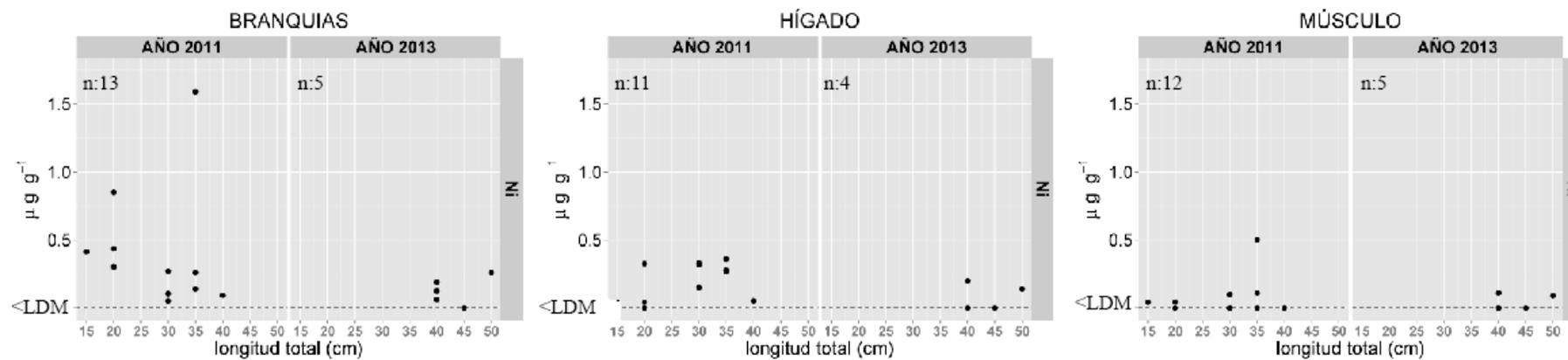
E)



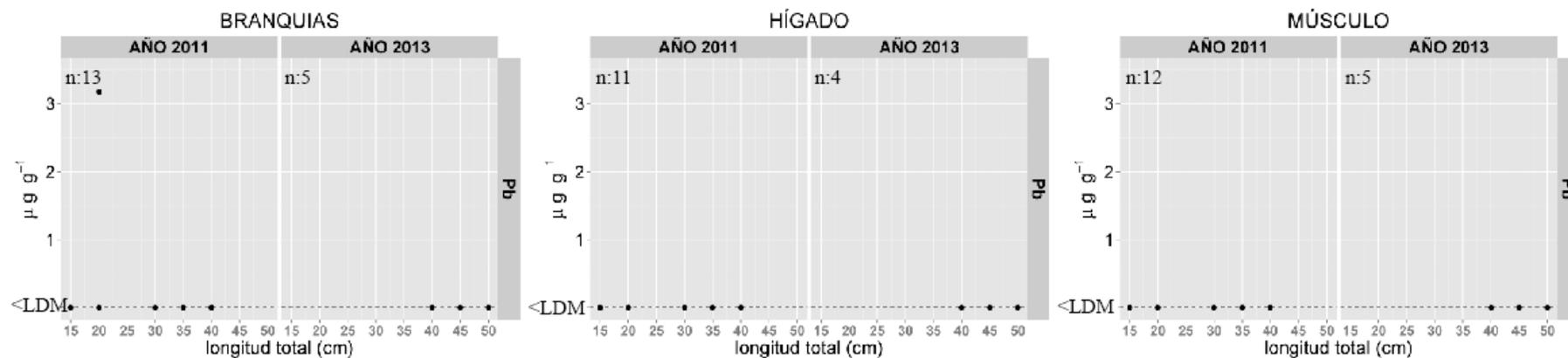
F)



G)



H)



I)

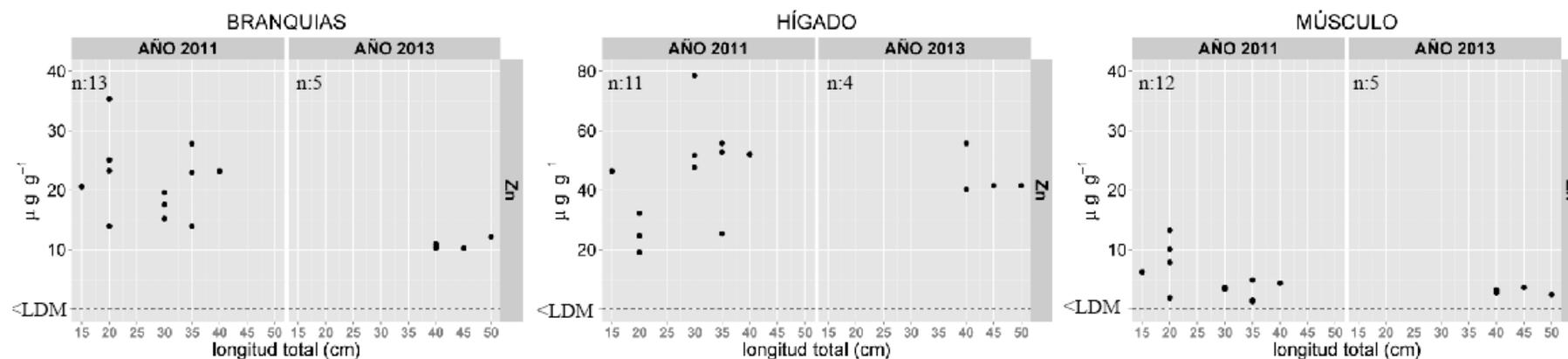


Figura 4.17. Gráficos de las concentraciones correspondientes, en µg/g, de: A: Cd, B: Cu, C: Cr, D: Fe, E: Hg, F: Mn, G: Ni, H: Pb e I: Zn; en branquias, hígado y músculo de *C. guatucupa*. En cada gráfico se presenta el número de ejemplares analizados por tejido y por año (n). La línea discontinua indica que los valores en dicho nivel equivalen a concentraciones por debajo del límite de detección del método (LDM).

Mustelus schmitti

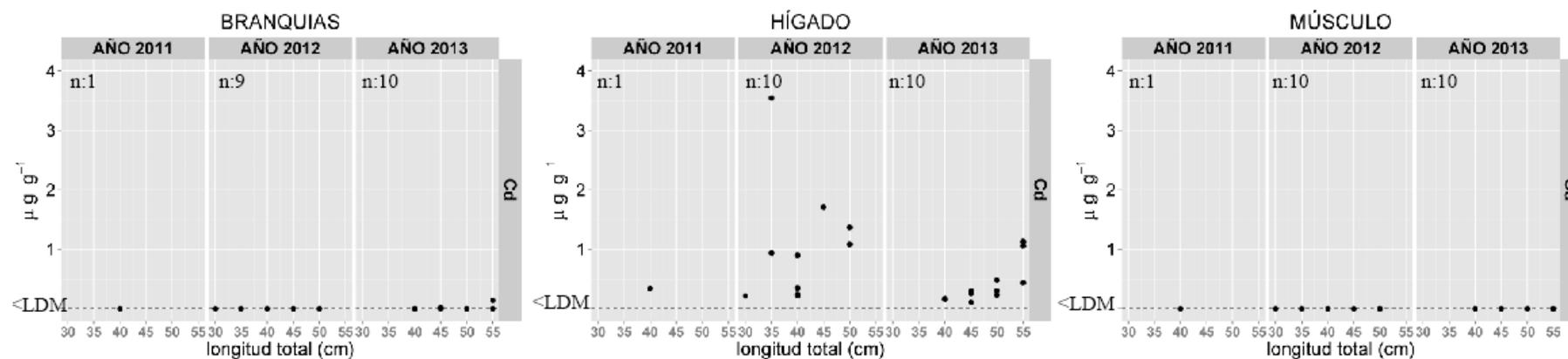
Mustelus schmitti es una especie carcinófaga ubicada tróficamente en el nivel L4. Algunos metales en sus tejidos contaron con más del 40% del total de los datos con niveles por debajo del LDM, como es el caso de **Pb** y **Ni** (solo 2013) en los tres tejidos y de **Cu** y **Cd** en branquias y músculo.

De acuerdo a la **clasificación** de los individuos en **juveniles o adultos** (Figura 4.12), se encontraron **diferencias significativas** en las concentraciones de los metales para los diferentes tejidos en la **fecha de 2013**. A **nivel branquial**, **Cd** se concentró significativamente en individuos **juveniles respecto a adultos** ($p < 0,05$). **Cr** se registró en mayores niveles en **tejido hepático de juveniles respecto a los de adultos** ($p < 0,05$). A su vez, el **músculo** registró **mayores valores significativos de Fe** también en **juveniles** ($p < 0,05$).

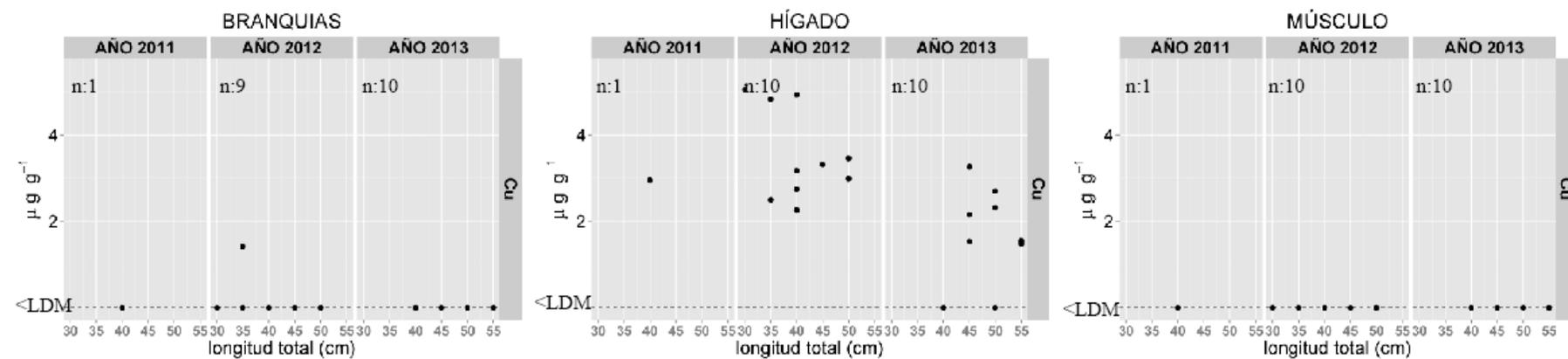
Las concentraciones de **Fe** y **Mn** fueron mayores en **branquia e hígado** respecto a músculo ($p < 0,01$, $p < 0,05$ respectivamente), con máximos en branquias de **530** y **5,9 µg/g**, respectivamente (Figura 4.18 D y F). Aunque las concentraciones de **Cr**, **Hg** y **Ni** no presentaron diferencias estadísticamente significativas ($p > 0,05$), se registraron máximos en **hígado** de **0,28** y **0,31** para Cr y Hg respectivamente y de **1,2 µg/g en branquias** para Ni (Figura 4.18 C, E y G). Para **Cd** y **Cu** la distribución fue mayoritaria hacia el tejido **hepático** por sobre branquia y músculo, con valores máximos de **3,5** y **5,0 µg/g** respectivamente (Figura 4.18 A y B). Las bajas concentraciones de Cd y Cu en los tejidos restantes no permitieron realizar un análisis estadístico de los datos. **Zn** se concentró mayoritariamente en **hígado** respecto a músculo ($p < 0,001$), con valores máximos de **13 µg/g** (Figura 4.18 I). El **Pb**, aunque tuvo concentraciones por debajo del LDM en casi todo el período de muestreo, registró un máximo de **1,3 µg/g** en branquias (Figura 4.18 H).

En el **período de muestreo**, esta especie registró concentraciones **hepáticas** de los metales **Cu**, **Fe** y **Zn** superiores en **2012** respecto a **2013** ($p < 0,05$). A nivel **muscular** solo se hallaron diferencias significativas en los altos niveles **de Zn y Ni** hallados en **2012** respecto a **2013** ($p < 0,05$). Por el contrario, los niveles de **Mn** musculares fueron estadísticamente superiores **en 2013 respecto a 2012** ($p < 0,001$). El período 2011 no se incluyó en estas comparaciones debido a que se recolectó un único individuo.

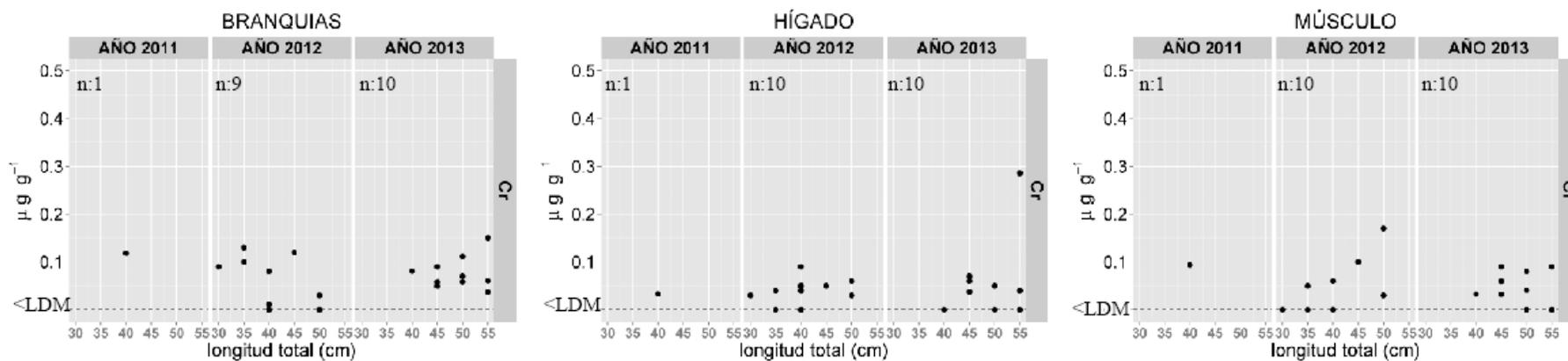
A)



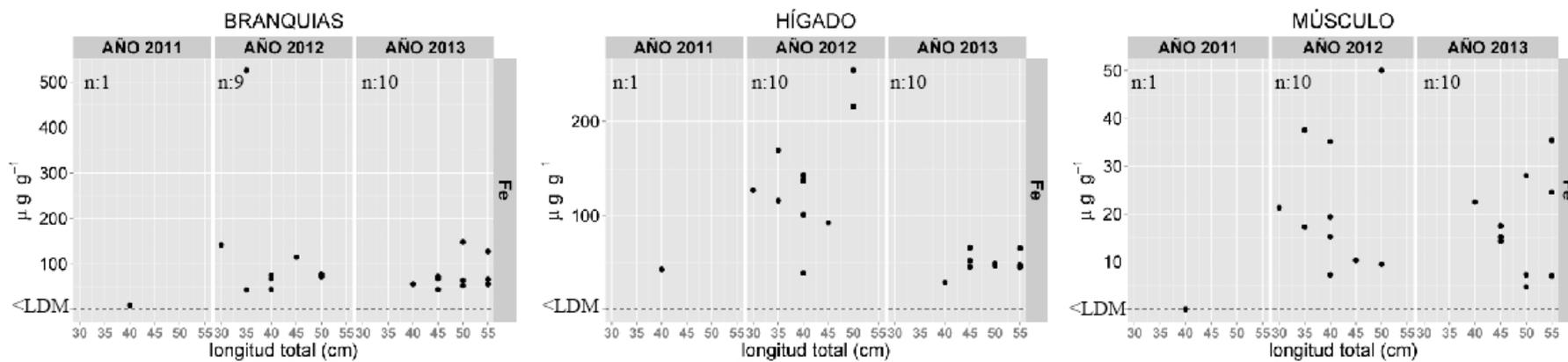
B)



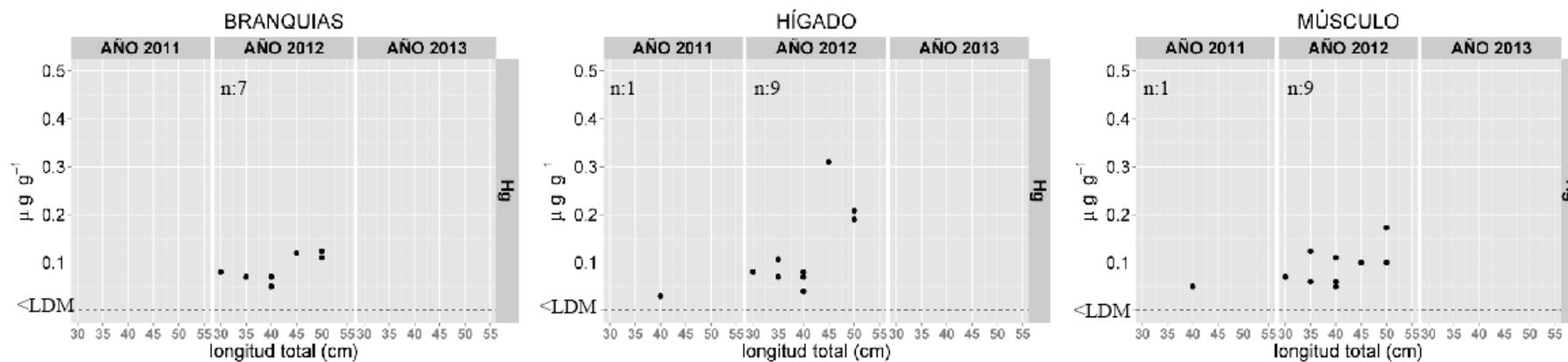
C)



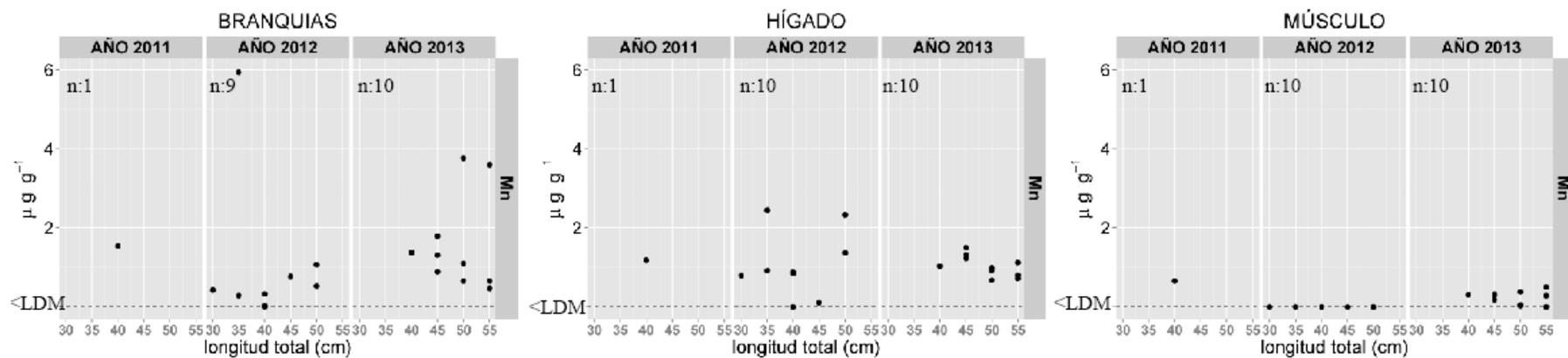
D)



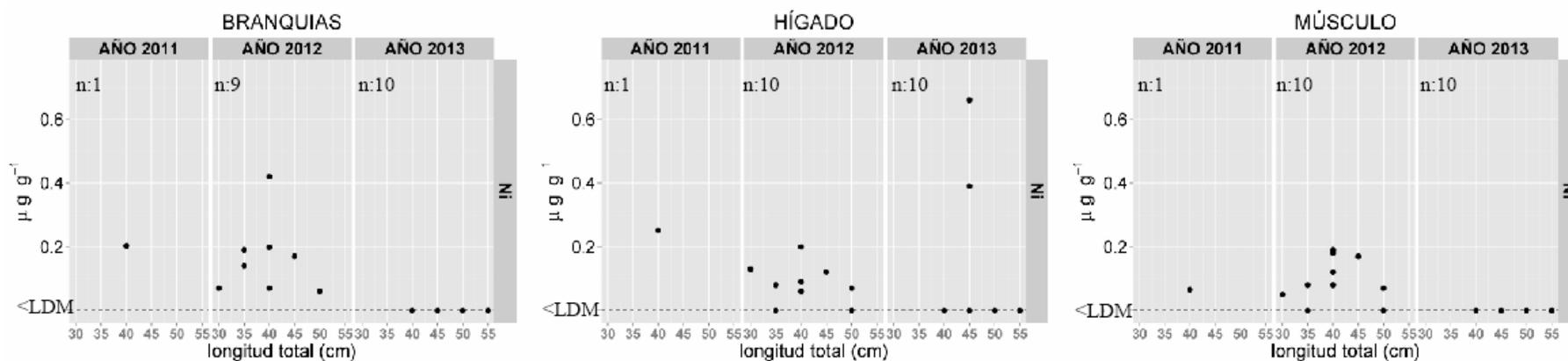
E)



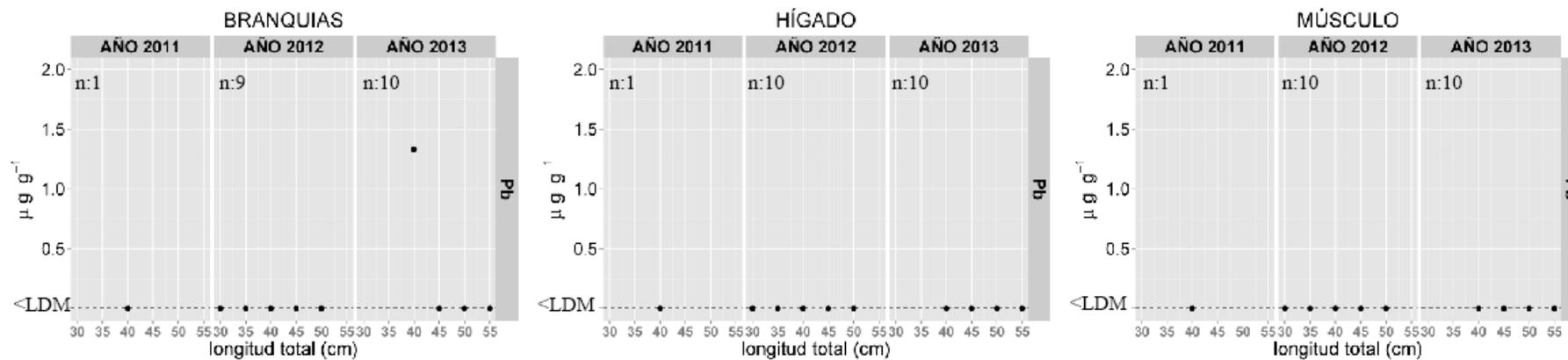
F)



G)



H)



I)

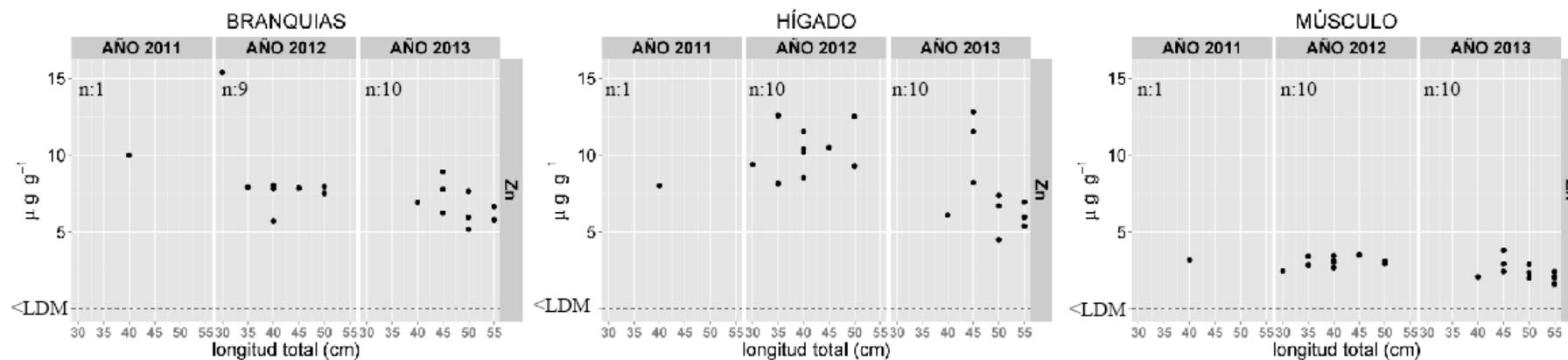


Figura 4.18. Gráficos de las concentraciones correspondientes, en $\mu\text{g/g}$, de: A:Cd, B:Cu, C:Cr, D:Fe, E:Hg, F:Mn, G:Ni, H:Pb e I:Zn; en branquias, hígado y músculo de *M. schmitti*. En cada gráfico se presenta el número de ejemplares analizados por tejido y por año (n). La línea discontinua indica que los valores en dicho nivel equivalen a concentraciones por debajo del límite de detección del método (LDM).

Paralichthys orbignyanus

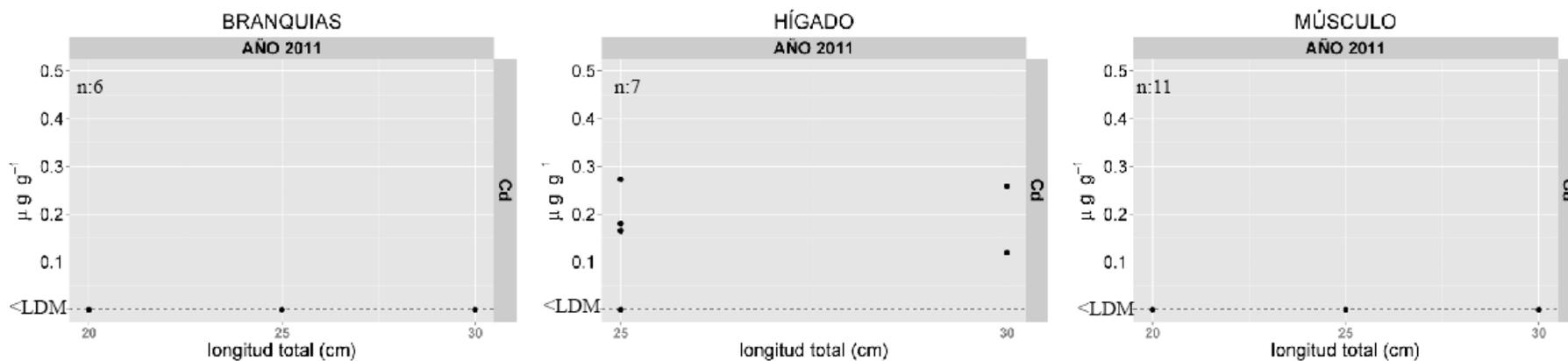
Paralichthys orbignyanus es una especie carcinófaga ubicada tróficamente, al igual que *M. schmitti*, en la posición L₄. Algunos metales en sus tejidos contaron con más del 40% del total de los datos con niveles por debajo del LDM, como es el caso de **Pb** en los tres tejidos, **Cd** en branquias y músculo y **Cu** y **Cr** solo en músculo.

De acuerdo a la **clasificación** de los individuos en **juveniles o adultos** (Figura 4.13), no se encontraron **diferencias significativas** en las concentraciones de los metales para el músculo ($p > 0,10$) (único tejido con individuos a analizar con tallas correspondiente tanto juveniles como adultas) durante el **muestreo del año 2011**.

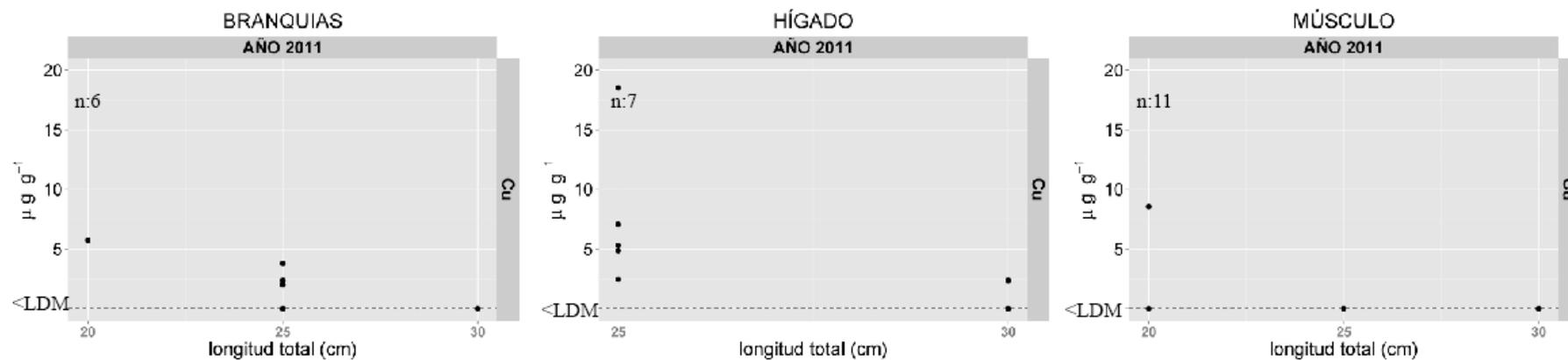
Cr se concentró mayoritariamente en **branquia** respecto a músculo con un valor máximo de **3,05 µg/g** (Figura 4.19 C). Para **Cd**, la distribución fue mayoritaria hacia el tejido **hepático**, con máximo de **0,27 µg/g** (Figura 4.19 A). **Zn** registró mayores niveles en **branquia e hígado** respecto a músculo ($p < 0,01$, $p < 0,05$ respectivamente), con valores extremos de **49 µg/g** en branquias (Figura 4.19 D). Aunque no se encontraron diferencias significativas para **Cu, Fe, Mn, Ni** entre los tejidos ($p > 0,05$), los máximos valores fueron **18 µg/g** en hígado para Cu y de **4.800, 73, 3,8 µg/g** en branquias para los metales restantes respectivamente (Figura 4.19 B, D, F y G). Aún cuando el **Pb** registró bajas concentraciones en todo el período de muestreo, presentó un máximo de **16 µg/g** en hígado (Figura 4.19 H). **Hg** solo se registró en músculo, por ser el único tejido analizado para este metal a falta de material biológico, con un máximo de **0,06 µg/g** (Figura 4.19 E).

Debido a que solo se capturaron ejemplares de esta especie en el **2011**, no se pudo evaluar la distribución de los metales en el **período de muestreo completo**.

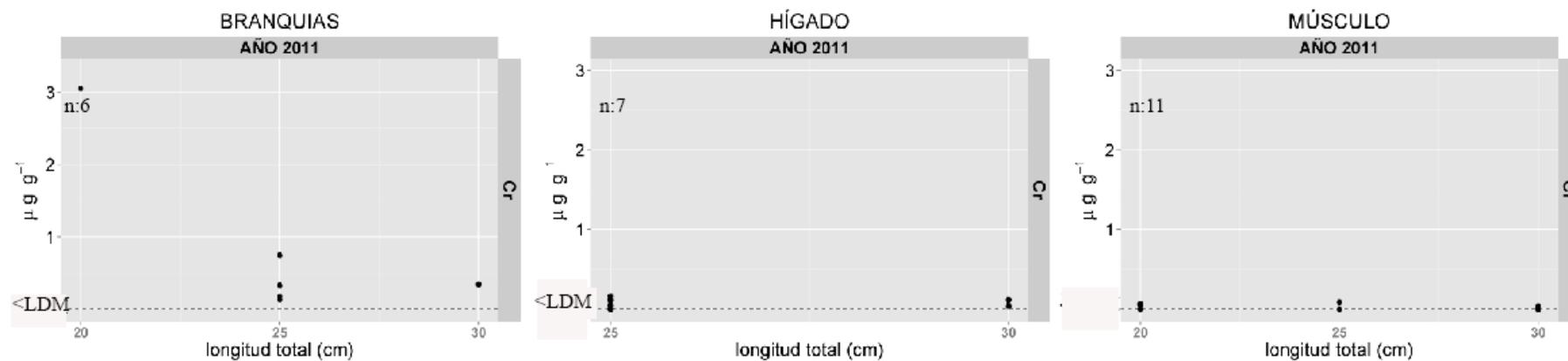
A)



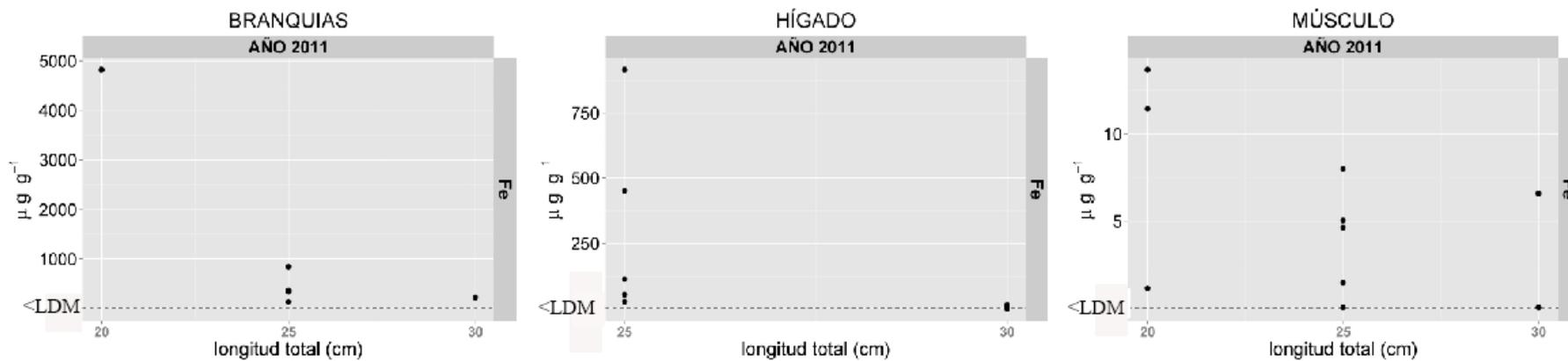
B)



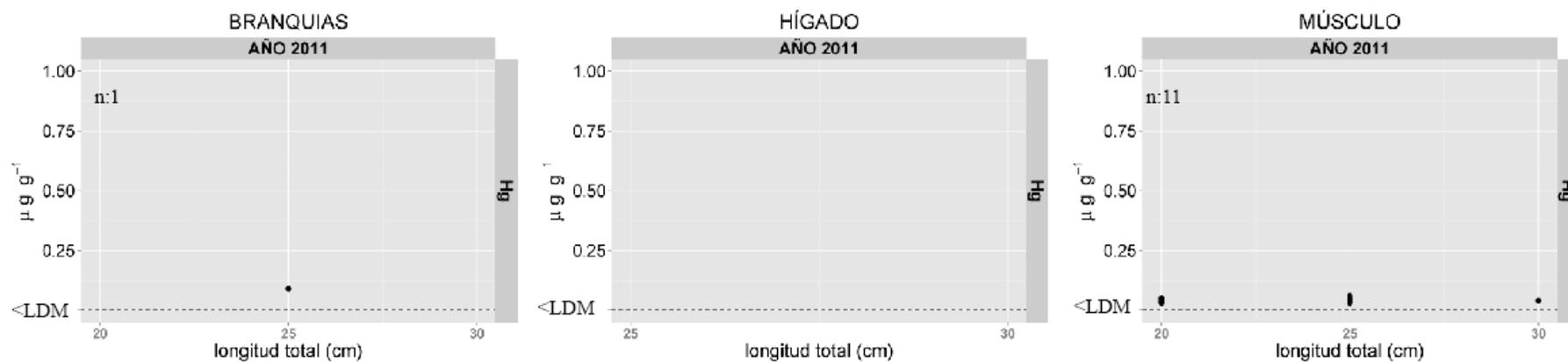
C)



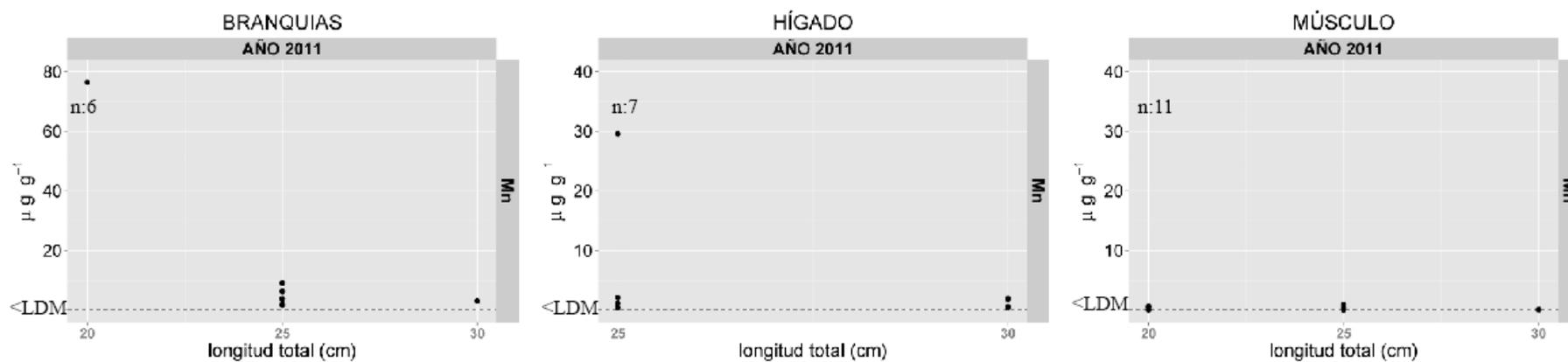
D)



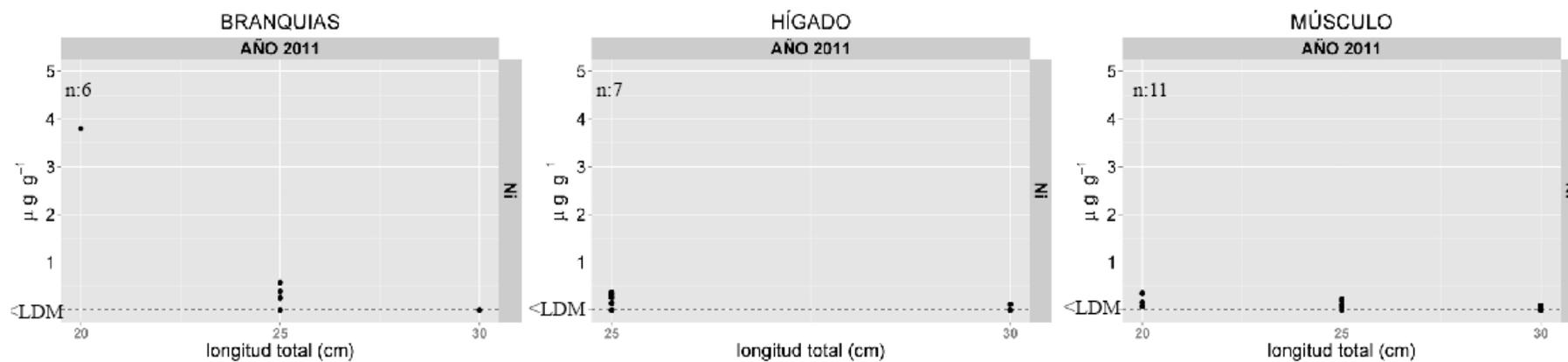
E)



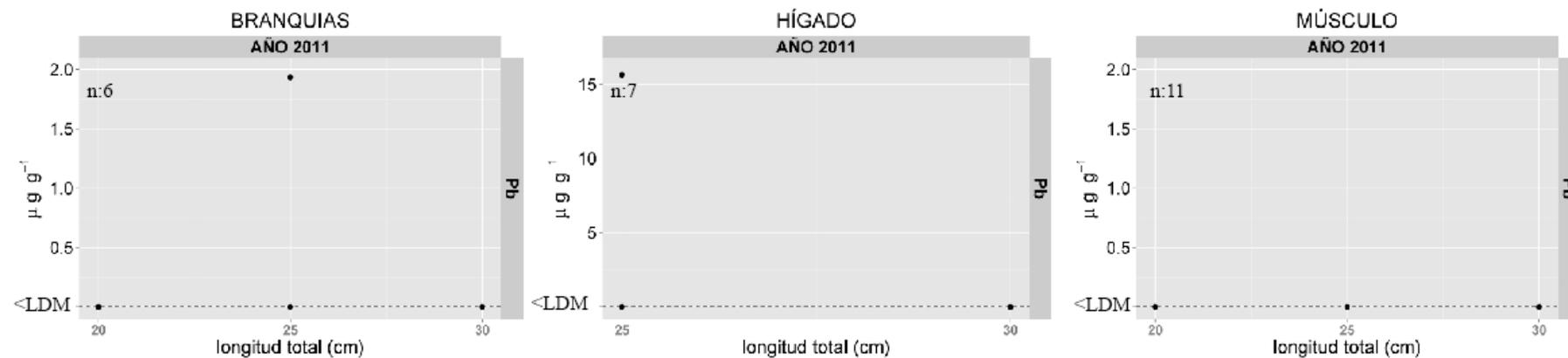
F)



G)



H)



I)

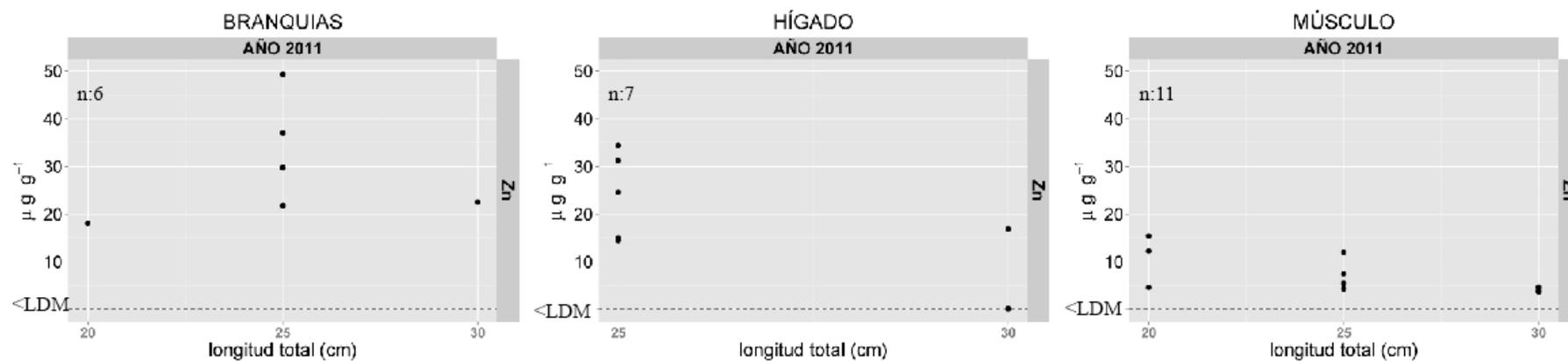


Figura 4.19. Gráficos de las concentraciones correspondientes, en $\mu\text{g/g}$, de: A:Cd, B:Cu, C:Cr, D:Fe, E:Hg, F:Mn, G:Ni, H:Pb e I:Zn; en branquias, hígado y músculo de *P. orbignyanus*. En cada gráfico se presenta el número de ejemplares analizados por tejido y por año (n). La línea discontinua indica que los valores en dicho nivel equivalen a concentraciones por debajo del límite de detección del método (LDM).

Correlaciones entre los metales para cada especie ictícola

En *B. aurea* se encontraron correlaciones significativas ($r^2 > 0,65$, $p < 0,01$) a nivel **branquial** entre **Ni** y los metales **Cr** (r^2 : 0,86), **Zn** (r^2 : 0,68) y **Fe** (r^2 : 0,75), y de **Fe** con **Cr** (r^2 : 0,81) y **Mn** (r^2 : 0,92). A nivel **hepático** se encontraron correlaciones entre **Fe** y los metales **Cu** (r^2 : 0,65), **Cr** (r^2 : 0,67) y **Mn** (r^2 : 0,79) (Tabla 4.4, 4.5 y 4.6).

Tabla 4.4. Correlaciones entre los metales Cr, Fe, Hg, Mn, Ni y Zn para el **tejido branquial**. Los valores subrayados indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) mientras que los valores subrayados y con asterisco indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) con un $r^2 > 0,64$. Se realizaron correlaciones únicamente con los metales con menos del 40% de los valores <LDM.

| | Cr_b | Fe_b | Hg_b | Mn_b | Ni_b | Zn_b |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Cr_b | | | | | | |
| Fe_b | <u>0,81*</u> | | | | | |
| Hg_b | 0,21 | 0,22 | | | | |
| Mn_b | <u>0,64</u> | <u>0,92*</u> | 0,26 | | | |
| Ni_b | <u>0,86*</u> | <u>0,75*</u> | 0,097 | <u>0,60</u> | | |
| Zn_b | <u>0,60</u> | 0,48 | 0,024 | 0,35 | <u>0,68*</u> | |

Tabla 4.5. Correlaciones entre los metales Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni y Zn para el **tejido hepático**. Los valores subrayados indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) mientras que los valores subrayados y con asterisco indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) con un $r^2 > 0,64$. Se realizaron correlaciones únicamente con los metales con menos del 40% de los valores <LDM.

| | Cd_h | Cu_h | Cr_h | Fe_h | Hg_h | Mn_h | Ni_h | Zn_h |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Cd_h | | | | | | | | |
| Cu_h | 0,50 | | | | | | | |
| Cr_h | 0,16 | 0,36 | | | | | | |
| Fe_h | 0,47 | <u>0,65*</u> | <u>0,67*</u> | | | | | |
| Hg_h | 0,50 | 0,87 | 0,87 | 0,50 | | | | |
| Mn_h | 0,24 | 0,53 | <u>0,57</u> | <u>0,79*</u> | 0,87 | | | |
| Ni_h | -0,25 | 0,15 | 0,46 | 0,25 | 0,87 | 0,47 | | |
| Zn_h | 0,05 | 0,32 | 0,42 | 0,22 | 1,00 | 0,24 | 0,31 | |

Tabla 4.6. Correlaciones entre los metales Cr, Fe, Hg, Mn y Zn para el **tejido muscular**. Los valores subrayados indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) mientras que los valores subrayados y con asterisco indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) con un $r^2 > 0,64$. Se realizaron correlaciones únicamente con los metales con menos del 40% de los valores <LDM.

| | Cr_m | Fe_m | Hg_m | Mn_m | Zn_m |
|--------|--------|-------------|--------|--------|--------|
| Cr_m | | | | | |
| Fe_m | 0,18 | | | | |
| Hg_m | 0,27 | 0,05 | | | |
| Mn_m | 0,18 | <u>0,57</u> | 0,59 | | |
| Zn_m | 0,29 | -0,06 | 0,49 | 0,32 | |

En *O. argentinensis* se encontraron correlaciones significativas ($r^2 > 0,65$, $p < 0,01$) a nivel **branquial** entre **Fe** y **Mn** (r^2 : 0,92) y de estos dos metales con **Cr** (r^2 : 0,81), (r^2 : 0,91), respectivamente) y **Ni** (r^2 : 0,86), (r^2 : 0,87), respectivamente). También se correlacionaron **Cr** y **Ni** (r^2 : 0,89). A nivel **hepático** se correlacionaron **Ni** y **Hg** (r^2 : 0,95) (Tabla 4.7, 4.8 y 4.9).

Tabla 4.7. Correlaciones entre los metales Cr, Fe, Hg, Mn, Ni y Zn para el **tejido branquial**. Los valores subrayados indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) mientras que los valores subrayados y con asterisco indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) con un $r^2 > 0,64$. Se realizaron correlaciones únicamente con los metales con menos del 40% de los valores <LDM.

| | Cr_b | Fe_b | Hg_b | Mn_b | Ni_b | Zn_b |
|--------|--------------|--------------|--------|--------------|--------|--------|
| Cr_b | | | | | | |
| Fe_b | <u>0,81*</u> | | | | | |
| Hg_b | -0,34 | -0,29 | | | | |
| Mn_b | <u>0,91*</u> | <u>0,92*</u> | -0,24 | | | |
| Ni_b | <u>0,89*</u> | <u>0,86*</u> | -0,26 | <u>0,87*</u> | | |
| Zn_b | <u>0,45</u> | <u>0,49</u> | -0,16 | <u>0,53</u> | 0,41 | |

Tabla 4.8. Correlaciones entre los metales Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni y Zn para el **tejido hepático**. Los valores subrayados indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) mientras que los valores subrayados y con asterisco indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) con un $r^2 > 0,64$. Se realizaron correlaciones únicamente con los metales con menos del 40% de los valores <LDM.

| | Cd_h | Cu_h | Cr_h | Fe_h | Hg_h | Mn_h | Ni_h | Zn_h |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Cd_h | | | | | | | | |
| Cu_h | 0,37 | | | | | | | |
| Cr_h | 0,03 | 0,17 | | | | | | |
| Fe_h | 0,19 | 0,34 | <u>0,52</u> | | | | | |
| Hg_h | -0,08 | 0,64 | 0,49 | 0,52 | | | | |
| Mn_h | <u>0,46</u> | 0,16 | -0,08 | -0,27 | 0,02 | | | |
| Ni_h | -0,07 | 0,19 | 0,13 | 0,29 | <u>0,95*</u> | -0,21 | | |
| Zn_h | 0,34 | <u>0,48</u> | 0,19 | <u>0,46</u> | 0,57 | 0,08 | 0,22 | |

Tabla 4.9. Correlaciones entre los metales Cr, Fe, Hg, Mn y Zn para el **tejido muscular**. Los valores subrayados indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) mientras que los valores subrayados y con asterisco indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) con un $r^2 > 0,64$. Se realizaron correlaciones únicamente con los metales con menos del 40% de los valores <LDM.

| | Cr _m | Fe _m | Hg _m | Mn _m | Zn _m |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Cr _m | | | | | |
| Fe _m | 0,12 | | | | |
| Hg _m | 0,21 | 0,44 | | | |
| Mn _m | -0,18 | <u>0,48</u> | 0,23 | | |
| Zn _m | 0,24 | <u>0,57</u> | 0,43 | 0,24 | |

EVALUACIÓN DE LA BIODISPONIBILIDAD DE METALES MEDIANTE EL USO DE ESPECIES

En *M. furnieri* se establecieron correlaciones significativas ($r^2 > 0,65$, $p < 0,01$) a nivel **branquial** entre **Ni** y los metales **Zn** (r^2 : 0,66), **Cr** (r^2 : 0,67), **Fe** (r^2 : 0,65) y **Mn** (r^2 : 0,67). **Cr** se asoció positivamente con **Fe** (r^2 : 0,80) y con **Mn** (r^2 : 0,72) y se registró una fuerte correlación entre **Fe** y **Mn** (r^2 : 0,86), todo a nivel branquial (Tabla 4.10, 4.11, 4.12).

Tabla 4.10. Correlaciones entre los metales Cr, Fe, Hg, Mn, Ni y Zn para el **tejido branquial**. Los valores subrayados indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) mientras que los valores subrayados y con asterisco indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) con un $r^2 > 0,64$. Se realizaron correlaciones únicamente con los metales con menos del 40% de los valores <LDM.

| | Cr _b | Fe _b | Hg _b | Mn _b | Ni _b | Zn _b |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Cr _b | | | | | | |
| Fe _b | <u>0,80*</u> | | | | | |
| Hg _b | 0,58 | 0,26 | | | | |
| Mn _b | <u>0,72*</u> | <u>0,86*</u> | 0,66 | | | |
| Ni _b | <u>0,67*</u> | <u>0,65*</u> | 0,65 | <u>0,67*</u> | | |
| Zn _b | <u>0,54</u> | <u>0,58</u> | -0,16 | <u>0,44</u> | <u>0,66*</u> | |

Tabla 4.11. Correlaciones entre los metales Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni y Zn para el **tejido hepático**. Los valores subrayados indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) mientras que los valores subrayados y con asterisco indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) con un $r^2 > 0,64$. Se realizaron correlaciones únicamente con los metales con menos del 40% de los valores <LDM.

| | Cd _h | Cu _h | Cr _h | Fe _h | Hg _h | Mn _h | Ni _h | Zn _h |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Cd _h | | | | | | | | |
| Cu _h | 0,30 | | | | | | | |
| Cr _h | -0,16 | -0,14 | | | | | | |
| Fe _h | 0,10 | 0,30 | -0,12 | | | | | |

| | | | | | | | | |
|-----------------------|------|-------------|-------|-------|-------|------|------|--|
| Hg_h | 0,90 | 0,60 | -0,10 | 0,10 | | | | |
| Mn_h | -,03 | 0,14 | -0,22 | 0,19 | -0,50 | | | |
| Ni_h | 0,20 | <u>0,48</u> | 0,30 | 0,31 | 0,87 | 0,21 | | |
| Zn_h | 0,11 | 0,46 | -0,07 | -0,14 | -0,30 | 0,18 | 0,03 | |

Tabla 4.12. Correlaciones entre los metales Cr, Fe, Hg, Mn y Zn para el **tejido muscular**. Los valores subrayados indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) mientras que los valores subrayados y con asterisco indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) con un $r^2 > 0,64$. Se realizaron correlaciones únicamente con los metales con menos del 40% de los valores <LDM.

| | Cr_m | Fe_m | Hg_m | Mn_m | Zn_m |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Cr_m | | | | | |
| Fe_m | 0,16 | | | | |
| Hg_m | 0,10 | 0,23 | | | |
| Mn_m | -0,06 | <u>0,55</u> | -0,02 | | |
| Zn_m | 0,10 | <u>0,56</u> | -0,13 | <u>0,51</u> | |

En *C. guatucupa* se registraron correlaciones significativas ($r^2 > 0,65$, $p < 0,01$) a **nivel branquial** del Zn con los metales Ni (r^2 : 0,68) y Mn (r^2 : 0,82). También se asociaron Fe y Mn (r^2 : 0,86) y estos dos metales con Cr (r^2 : 0,83) (r^2 : 0,85), respectivamente). A nivel **muscular** se correlacionaron Cr con Zn (r^2 : 0,80) y con Fe (r^2 : 0,86) (Tabla 4.13, 4.14, 4.15).

Tabla 4.13. Correlaciones entre los metales Cr, Fe, Hg, Mn, Ni y Zn para el **tejido branquial**. Los valores subrayados indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) mientras que los valores subrayados y con asterisco indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) con un $r^2 > 0,64$. Se realizaron correlaciones únicamente con los metales con menos del 40% de los valores <LDM.

| | Cr_b | Fe_b | Hg_b | Mn_b | Ni_b | Zn_b |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Cr_b | | | | | | |
| Fe_b | <u>0,83*</u> | | | | | |

| | | | | | | |
|-----------------------|--------------|--------------|-------|--------------|--------------|--|
| Hg_b | -0,21 | -0,15 | | | | |
| Mn_b | <u>0,85*</u> | <u>0,86*</u> | -0,09 | | | |
| Ni_b | 0,38 | <u>0,60</u> | 0,57 | 0,53 | | |
| Zn_b | 0,56 | <u>0,60</u> | 0,70 | <u>0,82*</u> | <u>0,68*</u> | |

Tabla 4.14. Correlaciones entre los metales Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni y Zn para el **tejido hepático**. Los valores subrayados indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) mientras que los valores subrayados y con asterisco indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) con un $r^2 > 0,64$. Se realizaron correlaciones únicamente con los metales con menos del 40% de los valores <LDM.

| | Cd_h | Cu_h | Cr_h | Fe_h | Hg_h | Mn_h | Ni_h | Zn_h |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Cd_h | | | | | | | | |
| Cu_h | -0,12 | | | | | | | |
| Cr_h | -0,50 | 0,13 | | | | | | |
| Fe_h | -0,21 | 0,43 | 0,39 | | | | | |
| Hg_h | -0,67 | 0,77 | -0,09 | -0,37 | | | | |
| Mn_h | 0,41 | 0,02 | -0,31 | 0,25 | -0,31 | | | |
| Ni_h | -0,32 | 0,54 | 0,37 | 0,52 | 0,86 | 0,11 | | |
| Zn_h | -0,01 | <u>0,4</u> | 0,33 | 0,33 | 0,77 | 0,02 | 0,54 | |

Tabla 4.15. Correlaciones entre los metales Cr, Fe, Hg y Zn para el **tejido muscular**. Los valores subrayados indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) mientras que los valores subrayados y con asterisco indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) con un $r^2 > 0,64$. Se realizaron correlaciones únicamente con los metales con menos del 40% de los valores <LDM.

| | Cr_m | Fe_m | Hg_m | Zn_m |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Cr_m | | | | |
| Fe_m | <u>0,86*</u> | | | |
| Hg_m | 0,28 | 0,21 | | |

| | | | | |
|-----------------|--------------|-------------|------|--|
| Zn _m | <u>0,80*</u> | <u>0,61</u> | 0,51 | |
|-----------------|--------------|-------------|------|--|

En *M. schmitti* se establecieron correlaciones significativas ($r^2 > 0,65$, $p < 0,01$) a nivel **hepático** entre **Ni** y **Zn** (r^2 : 0,81) y **Cu** con **Fe** (r^2 : 0,76) y con **Zn** (r^2 : 0,68). A nivel **muscular** se encontró una única correlación entre **Ni** y **Mn** (r^2 : -0,67) (Tabla 4.16, 4.17, 4.18).

Tabla 4.16. Correlaciones entre los metales Cr, Fe, Hg, Mn, Ni y Zn para el **tejido branquial**. Los valores subrayados indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) mientras que los valores subrayados y con asterisco indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) con un $r^2 > 0,64$. Se realizaron correlaciones únicamente con los metales con menos del 40% de los valores <LDM.

| | Cr _b | Fe _b | Hg _b | Mn _b | Ni _b | Zn _b |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Cr _b | | | | | | |
| Fe _b | 0,31 | | | | | |
| Hg _b | -0,11 | 0,25 | | | | |
| Mn _b | 0,50* | 0,42 | 0,36 | | | |
| Ni _b | -0,19 | 0,20 | -0,16 | -0,44 | | |
| Zn _b | 0,22 | 0,33 | 0,36 | -0,16 | 0,40 | |

Tabla 4.17. Correlaciones entre los metales Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni y Zn para el **tejido hepático**. Los valores subrayados indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) mientras que los valores subrayados y con asterisco indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) con un $r^2 > 0,64$. Se realizaron correlaciones únicamente con los metales con menos del 40% de los valores <LDM.

| | Cd _h | Cu _h | Cr _h | Fe _h | Hg _h | Mn _h | Ni _h | Zn _h |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Cd _h | | | | | | | | |

| | | | | | | | | |
|-----------------------|-------|--------------|------|-------------|-------|-------|--------------|--|
| Cu_h | 0,28 | | | | | | | |
| Cr_h | -0,01 | -0,01 | | | | | | |
| Fe_h | 0,50 | <u>0,76*</u> | 0,17 | | | | | |
| Hg_h | 0,36 | -0,27 | 0,25 | 0,03 | | | | |
| Mn_h | 0,21 | 0,03 | 0,13 | 0,32 | 0,10 | | | |
| Ni_h | 0,01 | <u>0,59</u> | 0,38 | 0,43 | -0,60 | -0,03 | | |
| Zn_h | 0,23 | <u>0,68*</u> | 0,38 | <u>0,63</u> | -0,18 | 0,30 | <u>0,81*</u> | |

Tabla 4.18. Correlaciones entre los metales Cr, Fe, Hg, Mn, Ni y Zn para el **tejido muscular**. Los valores subrayados indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) mientras que los valores subrayados y con asterisco indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) con un $r^2 > 0,64$. Se realizaron correlaciones únicamente con los metales con menos del 40% de los valores <LDM.

| | Cr_m | Fe_m | Hg_m | Mn_m | Ni_m | Zn_m |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Cr_m | | | | | | |
| Fe_m | 0,29 | | | | | |
| Hg_m | -0,07 | -0,50 | | | | |
| Mn_m | 0,36 | 0,16 | 0,01 | | | |
| Ni_m | -0,04 | 0,12 | -0,38 | <u>-0,67*</u> | | |
| Zn_m | 0,05 | -0,17 | 0,57 | -0,49 | 0,48 | |

En *P. orbignyanus* se encontraron correlaciones significativas ($r^2 > 0,65$, $p < 0,01$) a nivel **branquial** entre **Cu** y los metales **Ni** (r^2 : 0,94), **Fe** (r^2 : 0,93) y **Mn** (r^2 : 0,93). También se encontraron correlaciones de **Fe** con los metales **Ni** (r^2 : 0,98) y **Mn** (r^2 : 0,99). A nivel **hepático** se encontraron correlaciones entre **Fe** y **Cu** (r^2 : 0,93) y a nivel **muscular** entre **Zn** con **Ni** (r^2 : 0,84) y **Fe** (r^2 : 0,80), y **Ni** con **Fe** (r^2 : 0,85) (Tabla 4.19, 4.20, 4.21).

Tabla 4.19. Correlaciones entre los metales Cu, Cr, Fe, Mn, Ni y Zn para el **tejido branquial**. Los valores subrayados indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) mientras que los valores

subrayados y con asterisco indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) con un $r^2 > 0,64$. Se realizaron correlaciones únicamente con los metales con menos del 40% de los valores <LDM.

| | Cu_b | Cr_b | Fe_b | Mn_b | Ni_b | Zn_b |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Cu_b | | | | | | |
| Cr_b | 0,55 | | | | | |
| Fe_b | <u>0,93*</u> | 0,71 | | | | |
| Mn_b | <u>0,93*</u> | 0,71 | <u>0,99*</u> | | | |
| Ni_b | <u>0,94*</u> | 0,67 | <u>0,98*</u> | 0,53 | | |
| Zn_b | -0,06 | -0,14 | 0,70 | -0,14 | -0,11 | |

Tabla 4.20. Correlaciones entre los metales Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni y Zn para el **tejido hepático**. Los valores subrayados indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) mientras que los valores subrayados y con asterisco indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) con un $r^2 > 0,64$. Se realizaron correlaciones únicamente con los metales con menos del 40% de los valores <LDM.

| | Cd_h | Cu_h | Cr_h | Fe_h | Mn_h | Ni_h | Zn_h |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Cd_h | | | | | | | |
| Cu_h | 0,20 | | | | | | |
| Cr_h | 0,67 | 0,09 | | | | | |
| Fe_h | 0,27 | <u>0,93*</u> | 0,16 | | | | |
| Mn_h | 0,23 | 0,57 | 0,55 | 0,57 | | | |
| Ni_h | 0,16 | 0,85 | 0,33 | 0,85 | 0,81 | | |
| Zn_h | 0,43 | 0,82 | 0,11 | 0,86 | 0,61 | 0,68 | |

Tabla 4.21. Correlaciones entre los metales Fe, Hg, Mn, Ni y Zn para el **tejido muscular**. Los valores subrayados indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) mientras que los valores subrayados y con asterisco indican correlaciones significativas ($p < 0,01$) con un $r^2 > 0,64$. Se realizaron correlaciones únicamente con los metales con menos del 40% de los valores <LDM.

| | Fe_m | Hg_m | Mn_m | Ni_m | Zn_m |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Fe_m | | | | | |
| Hg_m | -0,21 | | | | |

CAPÍTULO 4 – EVALUACIÓN DE LA BIODISPONIBILIDAD DE METALES MEDIANTE EL USO DE ESPECIES ICTÍCOLAS

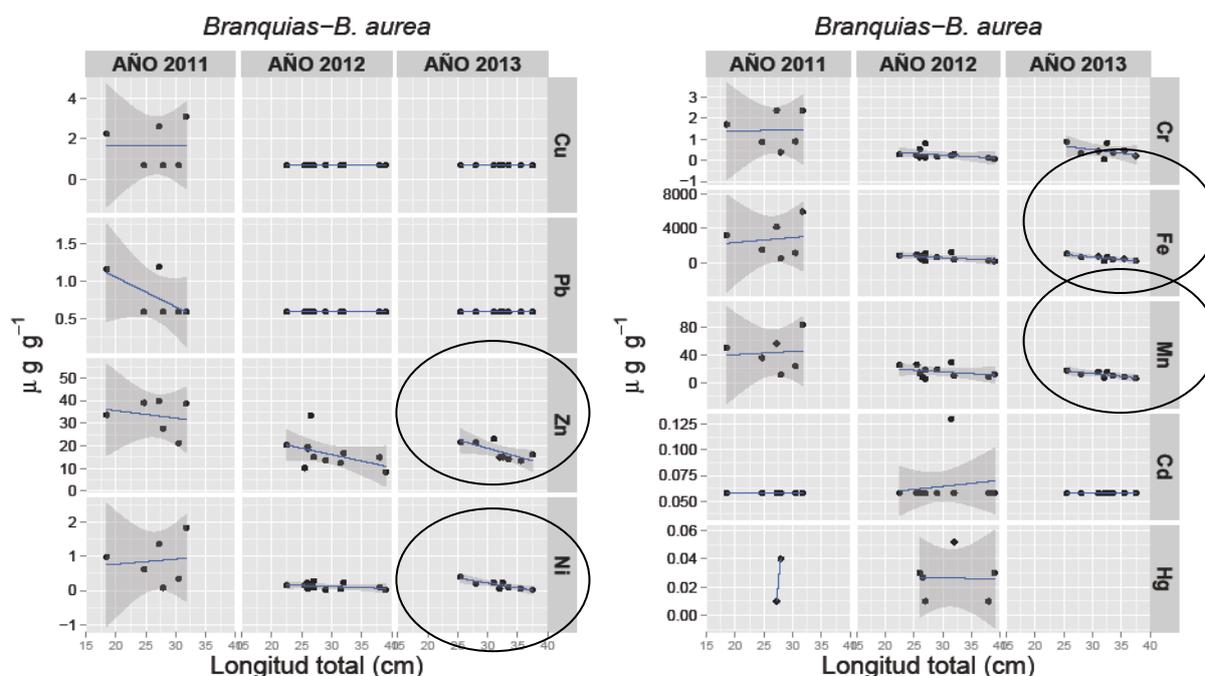
| | | | | | |
|-----------------------|---------------------|-------|------|---------------------|--|
| Mn_m | 0,56 | -0,71 | | | |
| Ni_m | <u>0,85*</u> | 0,04 | 0,35 | | |
| Zn_m | <u>0,80*</u> | -0,07 | 0,52 | <u>0,84*</u> | |

Acumulación de metales en cada especie ictícola en relación con la talla

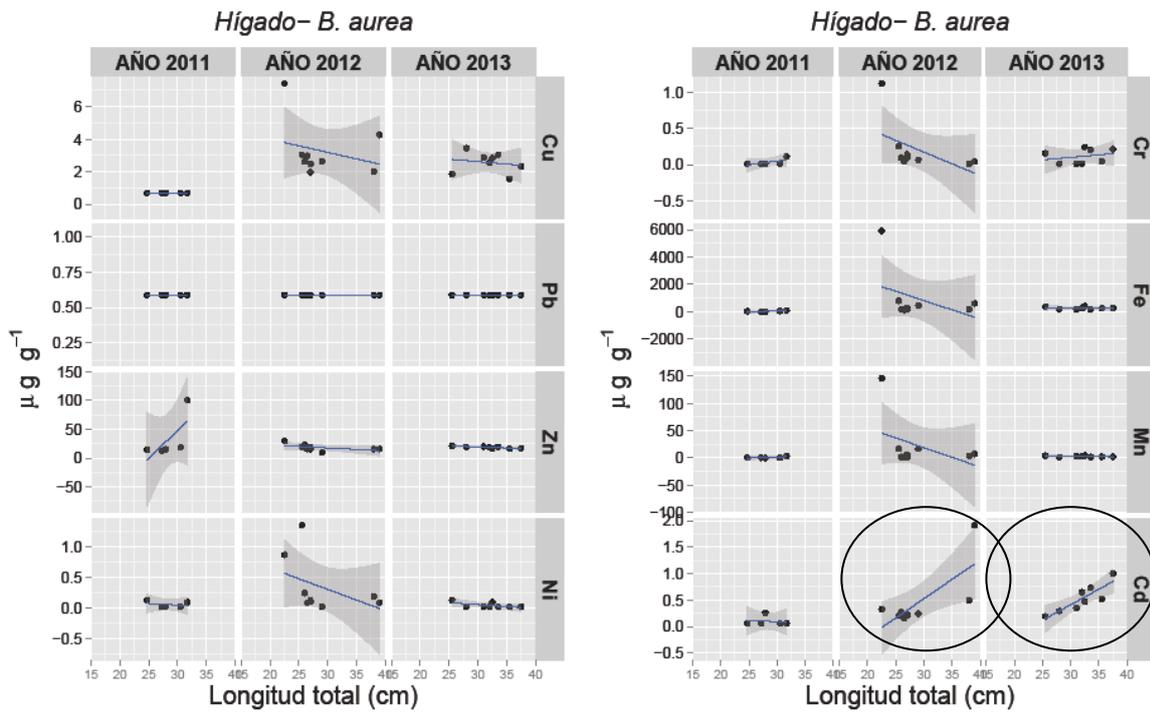
Respecto a la posible **bioacumulación** de los metales estudiados, se detallan las correlaciones más significativas ($r^2 > 0,65$, $p < 0,05$) entre **talla y metales**, según tejido y fecha de muestreo.

Si bien se observaron tendencias en las relaciones de acumulación de metales con la talla en *B. aurea*, a nivel de **tejido branquial** solo se encontraron disminuciones en las concentraciones de Zn, Ni, Mn y Fe con el incremento en la talla en **2013** ($r^2: -0,73$; $r^2: -0,86$; $r^2: -0,73$ y $r^2: -0,81$ respectivamente) (Figura 4.20 A). En **tejido hepático** solo se observaron correlaciones significativas en **2012 y 2013**, donde la concentración del Cd aumentó con el incremento de la talla ($r^2: 0,74$ y $r^2: 0,87$, respectivamente) (Figura 4.20 B). Para el **tejido muscular**, en ningún año y para ninguno de los metales se encontraron correlaciones significativas con la talla (Figura 4.20 C).

A)



B)



C)

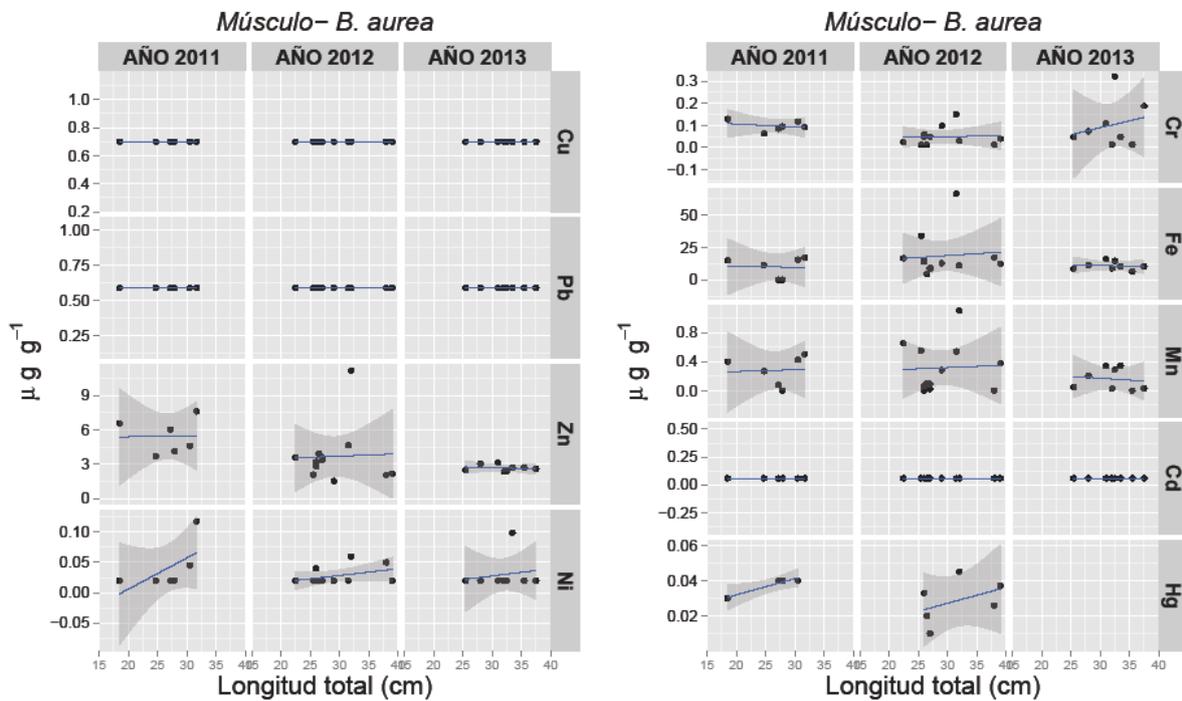
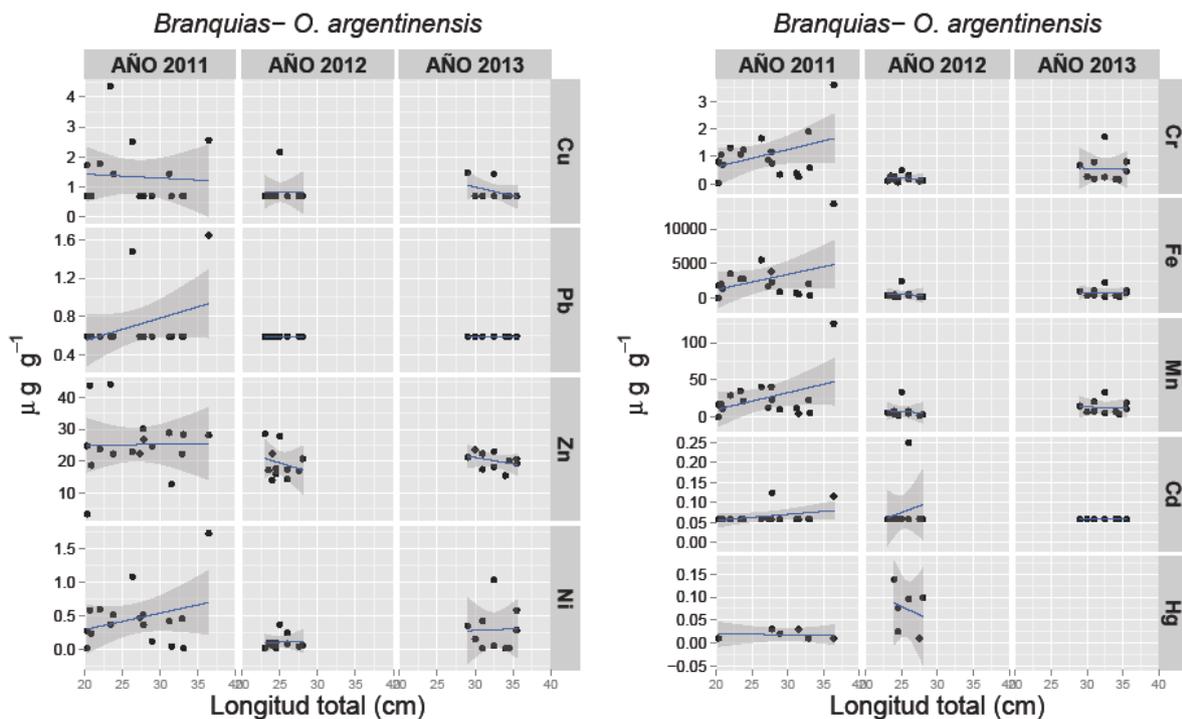


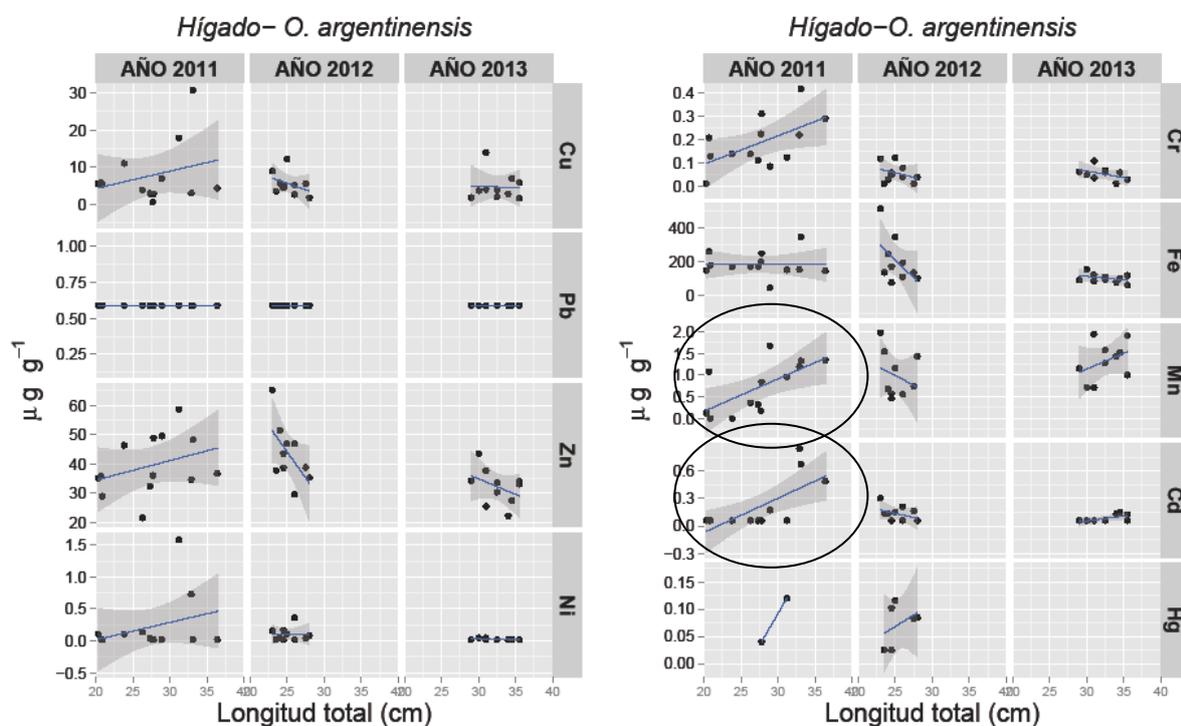
Figura 4.20. Correlaciones entre longitud total de los ejemplares analizados de *B. aurea* (cm) y concentración de los metales Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn ($\mu\text{g/g}$), en branquias (A), hígado (B) y músculo (C), por año de muestreo. Los círculos indican una correlación significativa ($r^2 > 0,65$, $p < 0,05$).

Para *O. argentinensis*, se encontraron a nivel de **tejido hepático** y **para el muestreo de 2011**, correlaciones significativas que indican aumentos en los niveles de **Mn** y **Cd** con el incremento de la talla ($r^2:0,66$ y $r^2:0,70$, respectivamente) (Figura 4.21 B). También en **2011**, y **a nivel muscular**, se encontró una única correlación significativa, con aumentos en las concentraciones de **Hg** al incrementarse la **talla** ($r^2:0,87$) (Figura 4.21 C). Para el **tejido branquial** no se encontró ninguna correlación entre metales y talla (Figura 4.21 A).

A)



B)



C)

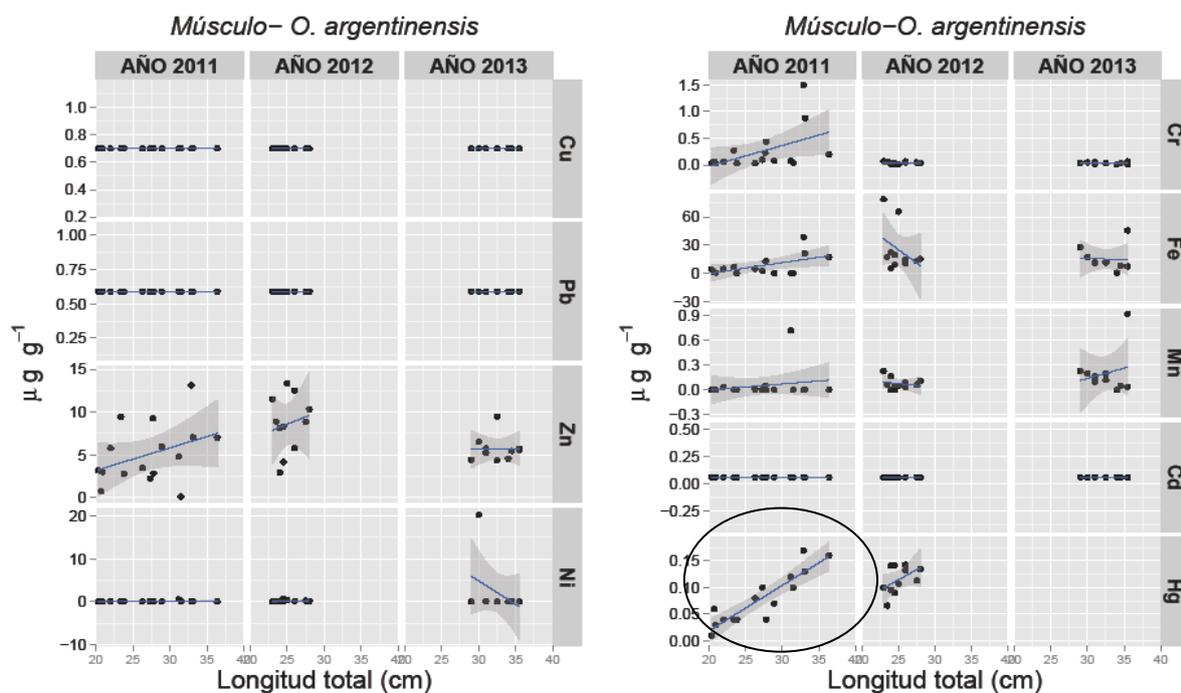
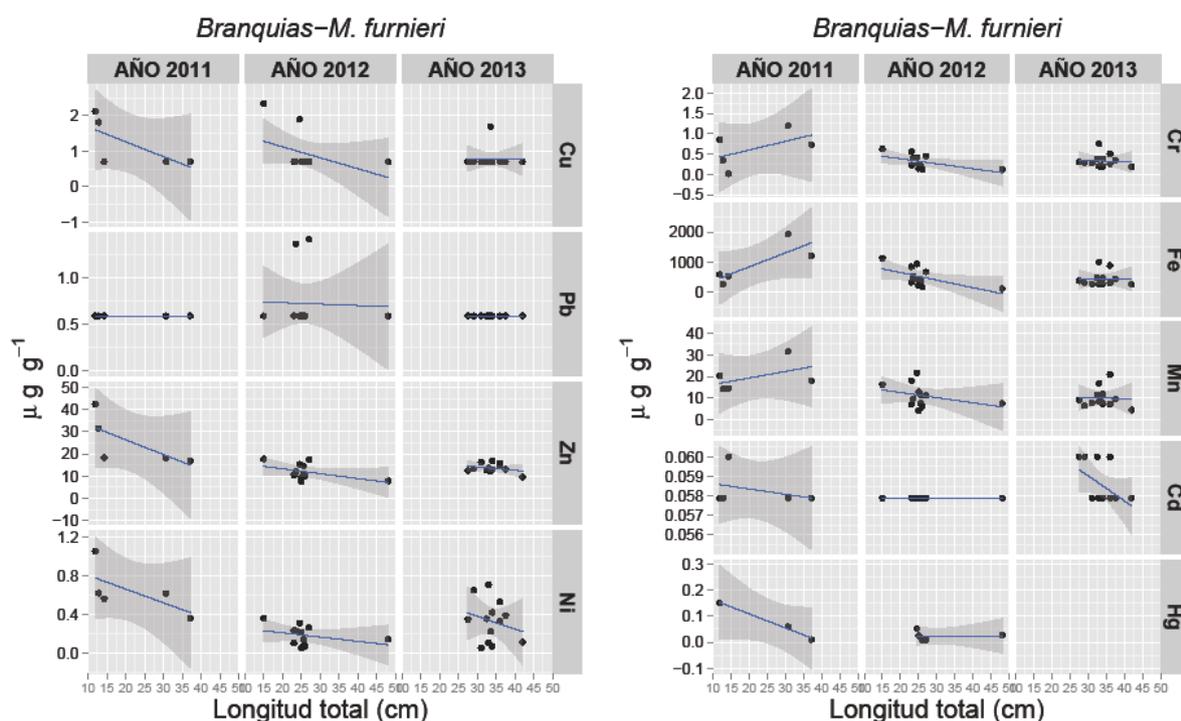


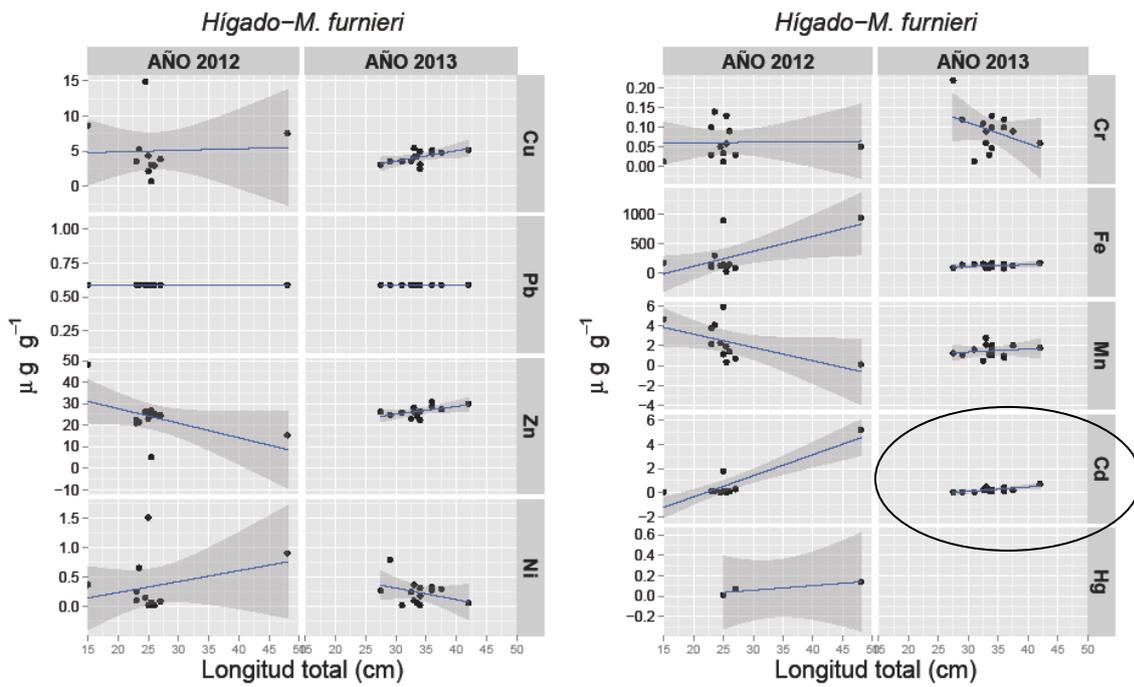
Figura 4.21. Correlaciones entre la longitud total de los ejemplares analizados de *O. argentinensis* (cm) y la concentración de los metales Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn ($\mu\text{g/g}$), en branquias (A), hígado (B) y músculo (C), por año de muestreo. Los círculos indican una correlación significativa ($r^2 > 0,65$, $p < 0,05$).

En *M. furnieri*, se encontraron correlaciones significativas en **tejido hepático** durante el **2013**, con aumentos en las concentraciones de **Cd** al incrementarse la **talla** ($r^2:0,72$) (Figura 4.22 B). No se establecieron posibles correlaciones en tejido hepático para el año 2011 ya que se contó con solamente dos datos. Para el **tejido muscular** se encontraron correlaciones significativas mostrando aumentos en los niveles de **Hg** para los incrementos de **talla en 2012** ($r^2:0,93$) y aumentos en las concentraciones de **Zn** con incrementos concomitantes de la **talla en 2013** ($r^2:0,75$) (Figura 4.22 C). Para el **tejido branquial** no se encontró ninguna correlación entre metales y talla para el período total de muestreo (Figura 4.22 A).

A)



B)



C)

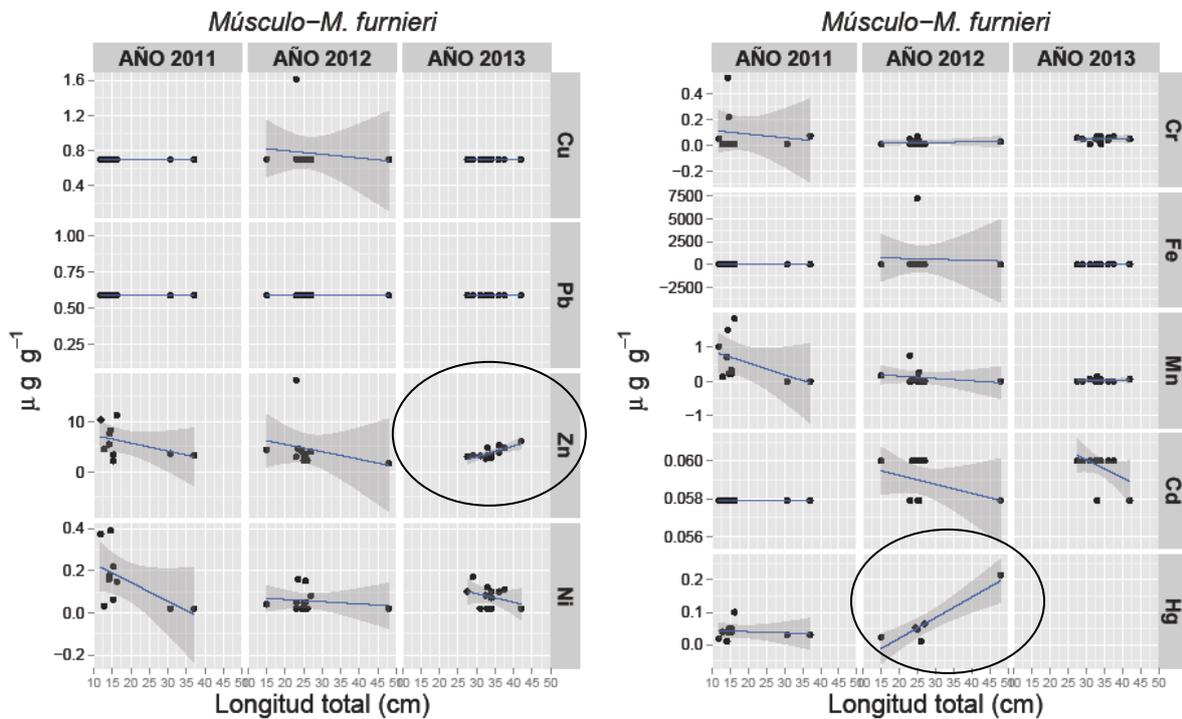
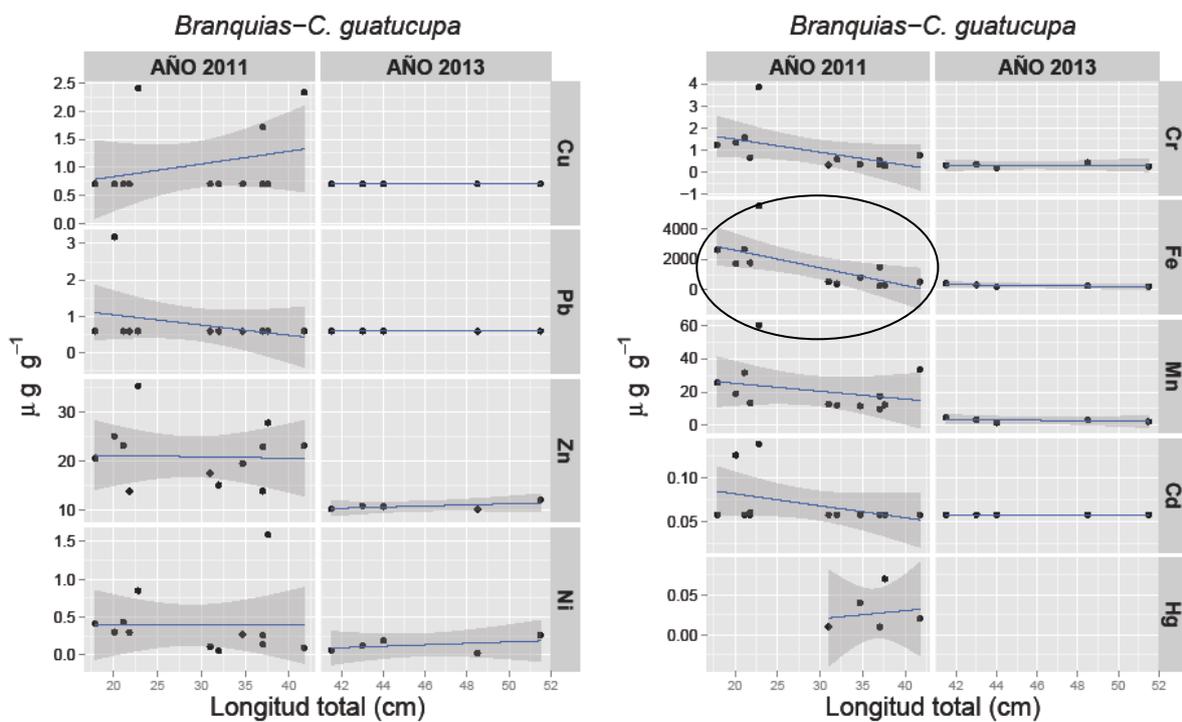


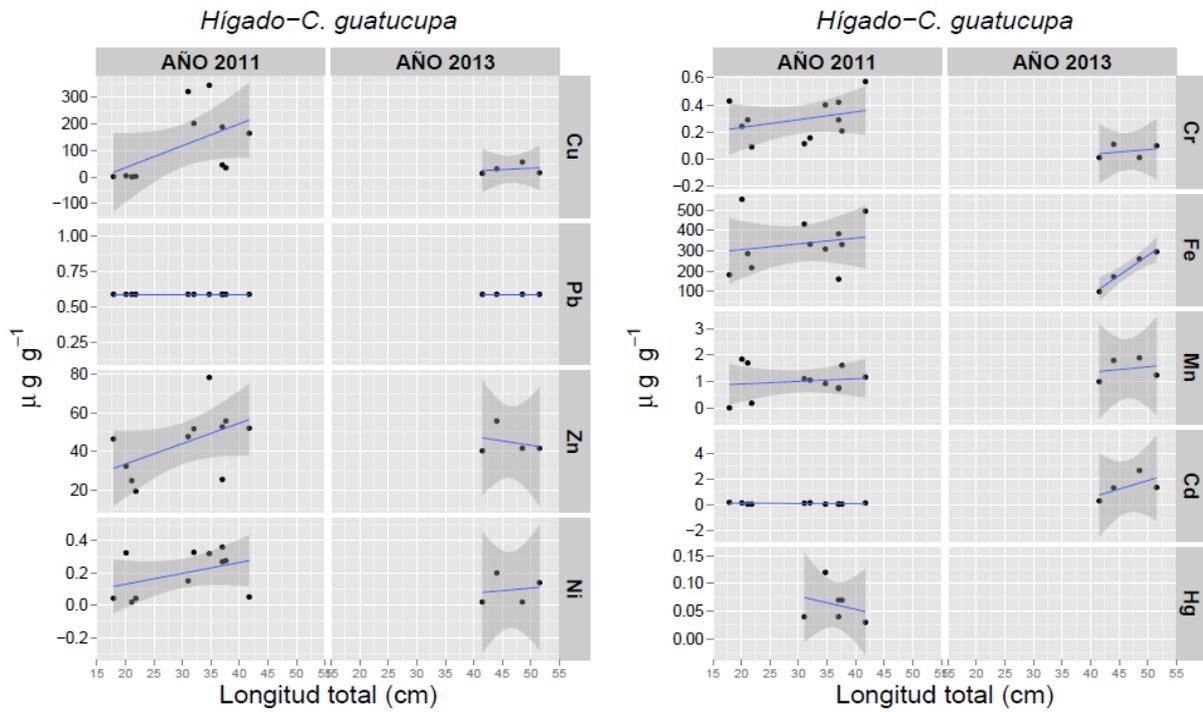
Figura 4.22. Correlaciones entre la longitud total de los ejemplares analizados de *M. furnieri* (cm) y la concentración de los metales Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn ($\mu\text{g/g}$), en branquias (A), hígado (B) y músculo (C), por año de muestreo. Los círculos indican una correlación significativa ($r^2 > 0,65$, $p < 0,05$).

Para *C. guatucupa* se encontraron correlaciones significativas en el período **2011**, con disminuciones de los niveles **Fe** al incrementarse la talla ($r^2:-0,71$) a nivel del **tejido branquial** (Figura 4.23 A), mientras que a nivel **muscular** se encontraron disminuciones de **Hg** con las tallas mayores ($r^2:-0,77$) (Figura 4.23 C). Para el tejido **hepático** no se encontró ninguna correlación entre los metales y la talla para el período total de muestreo (Figura 4.22 B).

A)



B)



C)

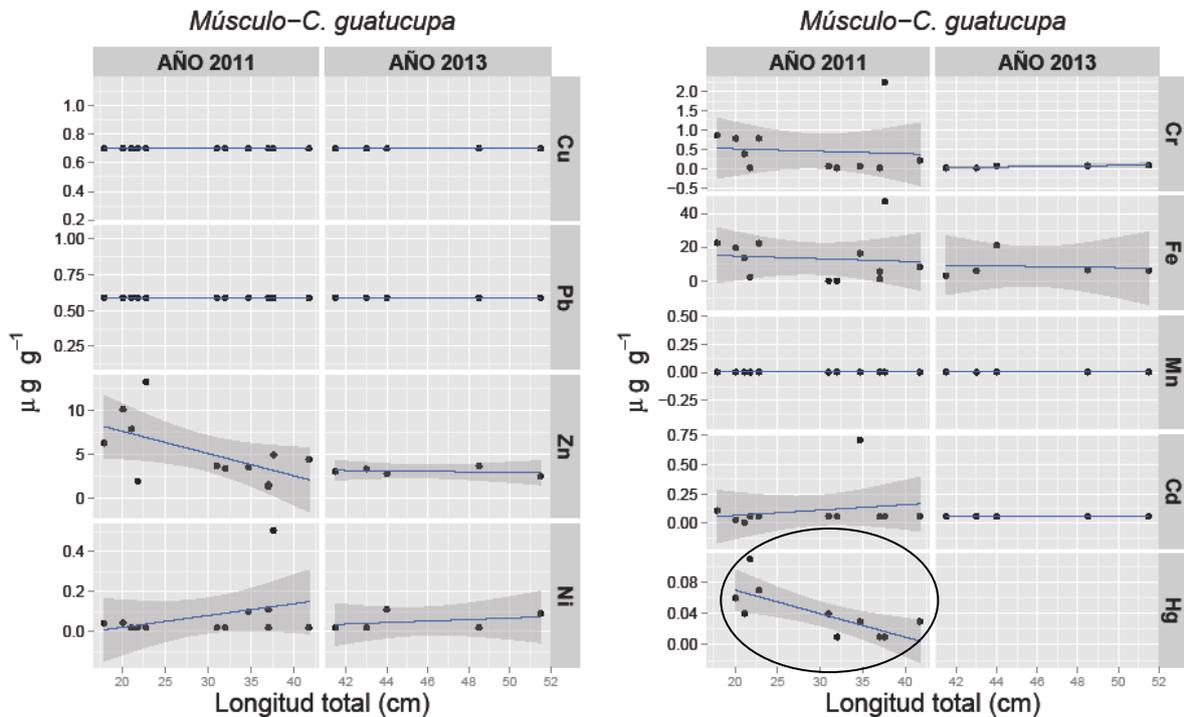
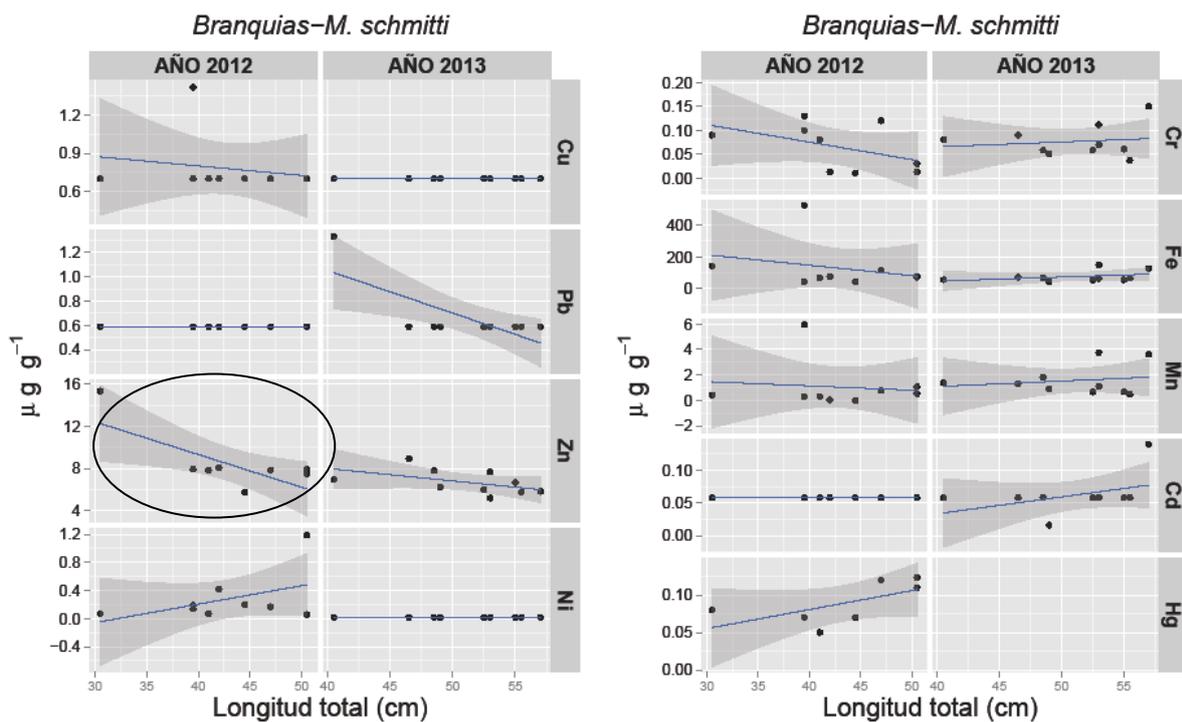


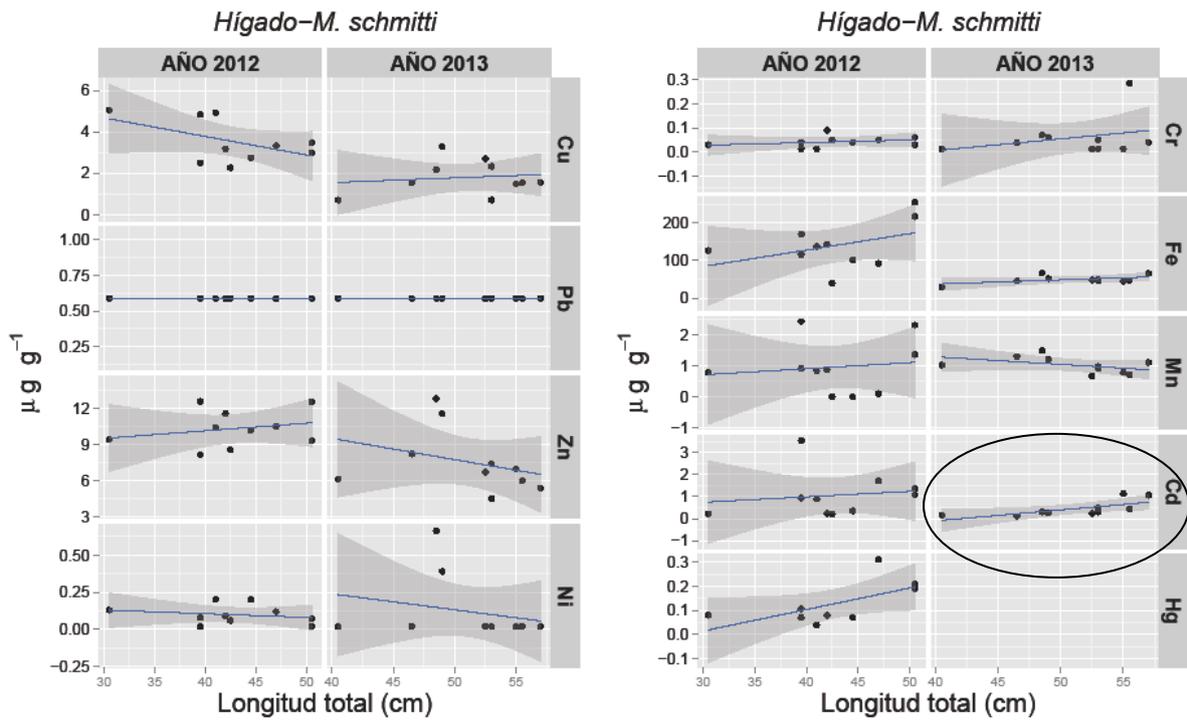
Figura 4.23. Correlaciones entre la longitud total de los ejemplares analizados de *C. guatucupa* (cm) y la concentración de los metales Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn ($\mu\text{g/g}$), en branquias (A), hígado (B) y músculo (C), por año de muestreo. Los círculos indican una correlación significativa ($r^2 > 0,65$, $p < 0,05$).

Para *M. schmitti* se observaron posibles relaciones entre las concentraciones de **Hg** con la talla, con tendencias en la acumulación del metal en hígado y branquias del 2011 al incrementarse la talla. Sin embargo, solo se registraron correlaciones significativas a nivel **branquial en 2012**, con disminuciones de los niveles de **Zn** al incrementarse la talla ($r^2:-0,74$) (Figura 4.24 A). A nivel del **tejido hepático**, se encontraron aumentos de las concentraciones de **Cd** al aumentar la talla, para el periodo **2013** ($r^2:0,69$) (Figura 4.24 B). Para el **tejido muscular** no se encontró ninguna correlación entre metales y talla para el período total de muestreo (Figura 4.23 C).

A)



B)



C)

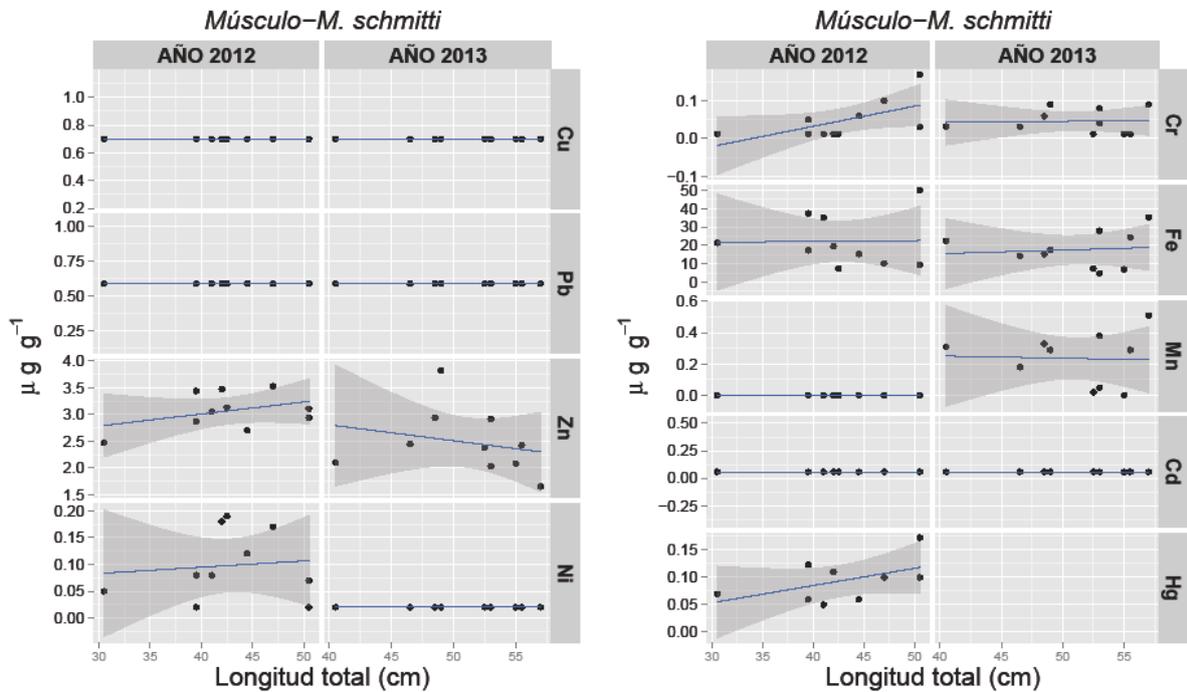
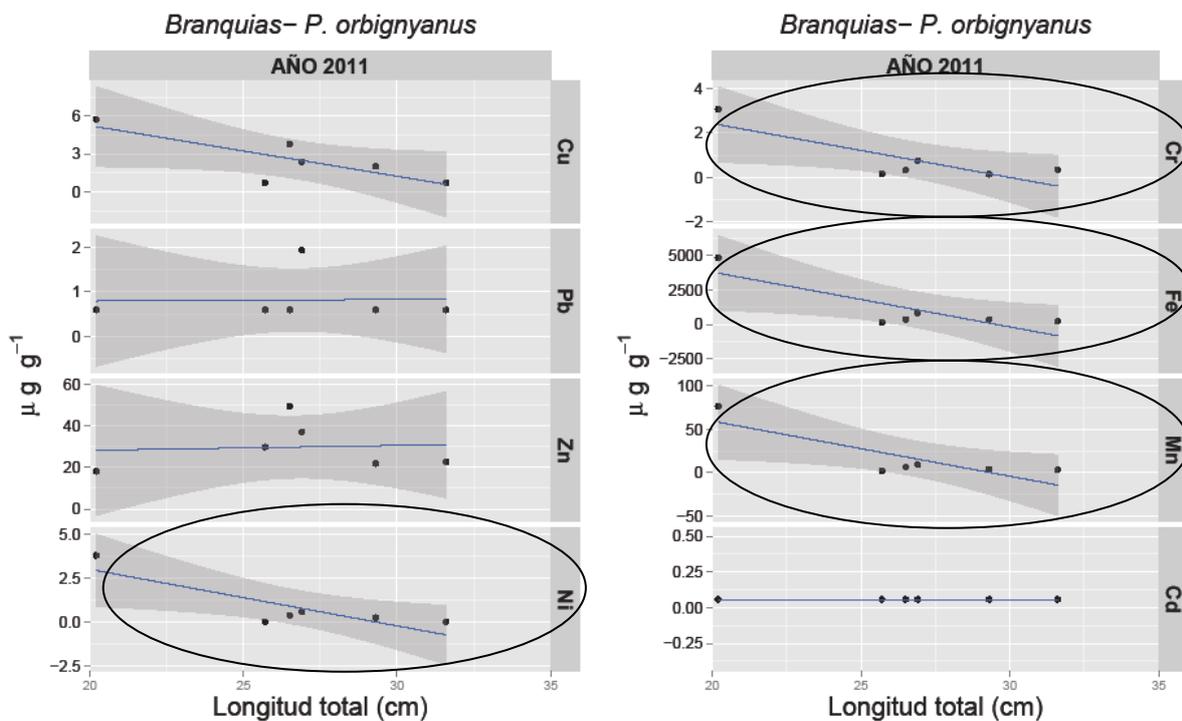


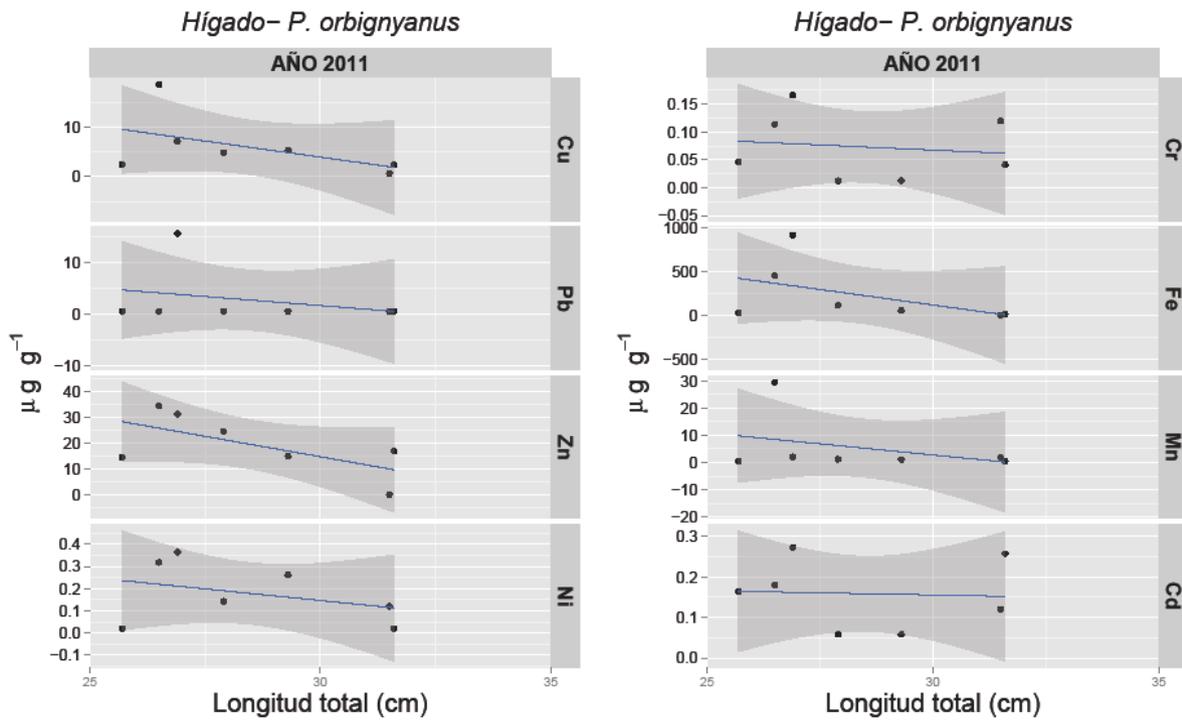
Figura 4.24. Correlaciones entre la longitud total de los ejemplares analizados de *M. schmitti* (cm) y la concentración de los metales Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn ($\mu\text{g/g}$), en branquias (A), hígado (B) y músculo (C), por año de muestreo. Los círculos indican una correlación significativa ($r^2 > 0.65$, $p < 0.05$).

Para *P. orbignyanus* a nivel **branquial** se encontraron correlaciones en **2011**, con disminuciones en los niveles de **Ni**, **Cr**, **Fe** y **Mn** al aumentar la talla (r^2 : -0,83; r^2 :-0,85; r^2 : -0,83 y r^2 : -0,84 respectivamente) (Figura 4.25 A). En **músculo**, se registraron disminuciones en las concentraciones de **Zn** al incrementarse la talla (r^2 :-0,65) (Figura 4.25 C). Para el **tejido hepático** no se encontró ninguna correlación entre metales y talla para el período total de muestreo (Figura 4.25 B).

A)



B)



C)

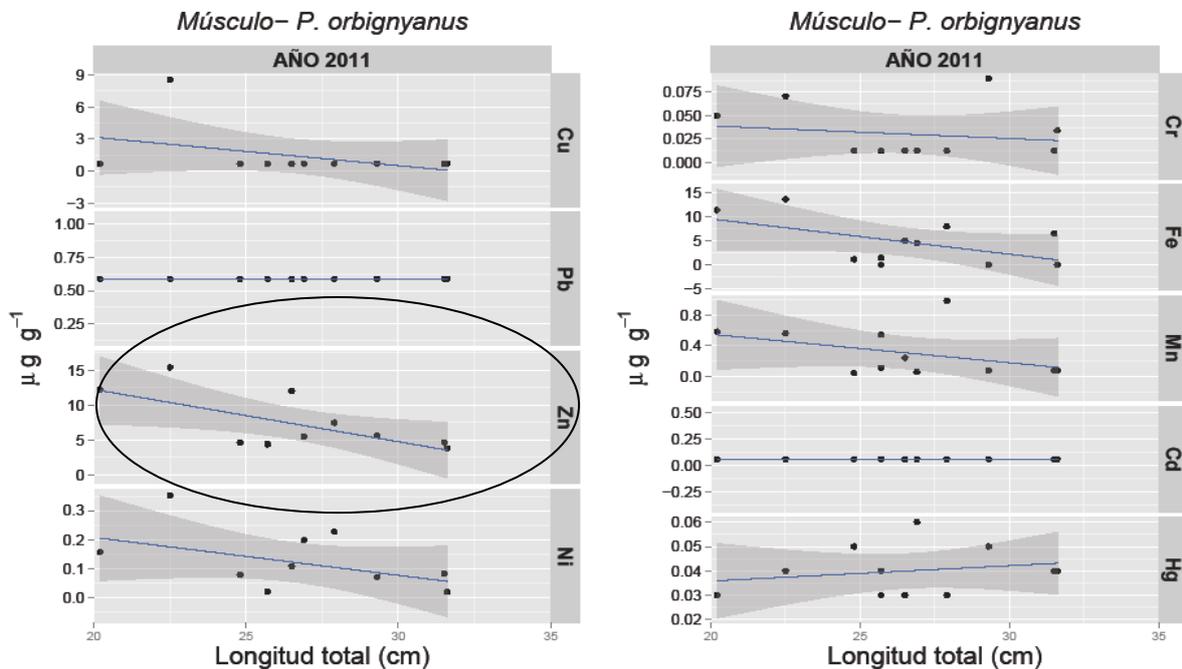


Figura 4.25. Correlaciones entre la longitud total de los ejemplares analizados de *P. orbignyanus* (cm) y la concentración de los metales Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn ($\mu\text{g/g}$), en branquias (A), hígado (B) y músculo (C), por año de muestreo. Los círculos indican una correlación significativa ($r^2 > 0,65$, $p < 0,05$).

Comparaciones entre especies según la concentración de metales, diferenciando tejido y periodo de muestreo analizado

Las concentraciones medias de los metales en peces, analizando las diferentes especies y tejidos y considerando las diferentes fechas de muestreo, se muestran en las Tablas 4.22, 4.23 y 4.24.

CAPÍTULO 4 – EVALUACIÓN DE LA BIODISPONIBILIDAD DE METALES MEDIANTE EL USO DE ESPECIES ICTÍCOLAS

Tabla 4.22. Valores medios con desvío estándar (X±DS) de los metales Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn en **BRANQUIAS** de las diferentes especies y agrupados por año de muestreo. <LDM: por debajo del límite de detección del método. n.d.: metal no determinado.

| Especies | Año | | Cd | Cr | Cu | Fe | Hg | Mn | Ni | Pb | Zn |
|----------------------------------|------|------------------|-----------------|----------------|---------------|---------------|-----------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|
| <i>Brevoortia aurea</i> | 2011 | VALOR MEDIO ± DS | <LDM | 1,4 ±0,84 | 1,7 ±1,1 | 2700 ±2070 | 0,026 ±0,024 | 43 ±25 | 0,87 ±0,66 | 0,78 ±0,30 | 33 ±7,5 |
| | 2012 | VALOR MEDIO ± DS | 0,065 ±0,023 | 0,30 ±0,22 | <LDM | 690 ±360 | 0,030 ±0,017 | 17 ±7,7 | 0,12 ±0,095 | <LDM | 15 ±4,0 |
| | 2013 | VALOR MEDIO ± DS | <LDM | 0,44 ±0,28 | <LDM | 560 ±290 | <LDM | 12 ±4,3 | 0,16 ±0,13 | <LDM | 17 ±3,9 |
| <i>Odontesthes argentinensis</i> | 2011 | VALOR MEDIO ± DS | 0,065 ±0,021 | 1,1 ±0,81 | 1,4 ±1,03 | 2840 ±3180 | 0,020 ±0,012 | 27 ±29 | 0,49 ±0,42 | 0,71 ±0,33 | 26 ±8,03 |
| | 2012 | VALOR MEDIO ± DS | 0,079 ±0,063 | 0,18 ±0,093 | <LDM | 280 ±140 | 0,074 ±0,049 | 4,7 ±2,3 | 0,094 ±0,065 | <LDM | 17 ±2,7 |
| | 2013 | VALOR MEDIO ± DS | <LDM | 0,55 ±0,48 | 0,85 ±0,32 | 740 ±630 | 0,85 ±0,32 | 13 ±9,1 | 0,30 ±0,33 | <LDM | 20 ±2,6 |

CAPÍTULO 4 – EVALUACIÓN DE LA BIODISPONIBILIDAD DE METALES MEDIANTE EL USO DE ESPECIES ICTÍCOLAS

| | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|------|------------------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|-------------|
| <i>Micropogonias furnieri</i> | 2011 | VALOR MEDIO ± DS | <LDM | 0,63 ±0,46 | 1,2 ±0,70 | 910 ±670 | 0,072 ±0,070 | 20 ±7,1 | 0,64 ±0,25 | <LDM | 25 ±11 |
| | 2012 | VALOR MEDIO ± DS | <LDM | 0,31 ±0,17 | 0,93 ±0,56 | 510 ±330 | 0,024 ±0,018 | 11 ±5,3 | 0,18 ±0,099 | 0,72 ±0,31 | 12 ±3,5 |
| | 2013 | VALOR MEDIO ± DS | <LDM | 0,33 ±0,15 | 0,77 ±0,26 | 430 ±240 | 0,77 ±0,26 | 9,7 ±4,4 | 0,32 ±0,21 | <LDM | 13 ±2,04 |
| <i>Cynoscion guatucupa</i> | 2011 | VALOR MEDIO ± DS | 0,069 ±0,028 | 0,97 ±0,96 | 1,03 ±0,66 | 1560 ±1440 | 0,026 ±0,024 | 21 ±14 | 0,39 ±0,41 | 0,79 ±0,72 | 21 ±6,3 |
| | 2013 | VALOR MEDIO ± DS | <LDM | 0,31 ±0,96 | <LDM | 290 ±95 | <LDM | 3,06 ±1,28 | 0,13 ±0,096 | <LDM | 11 ±0,76 |
| <i>Mustelus schmitti</i> | 2012 | VALOR MEDIO ± DS | <LDM | 0,065 ±0,048 | 0,78 ±0,24 | 129 ±152 | 0,089 ±0,028 | 1,0 ±1,86 | 0,28 ±0,36 | <LDM | 8,5 ±2,7 |
| | 2013 | VALOR MEDIO ± DS | 0,062 ±0,031 | 0,076 ±0,032 | <LDM | 76 ±34 | n.d. | 1,6 ±1,2 | 0,02 ±0,0001 | 0,66 ±0,23 | 6,7 ±1,1 |
| <i>Paralichthys orbignyanus</i> | 2011 | VALOR MEDIO ± DS | <LDM | 0,80 ±1,1 | 2,5 ±1,9 | 1120 ±1830 | n.d. | 17 ±29 | 0,84 ±1,5 | 0,81 ±0,55 | 30 ±12 |

CAPÍTULO 4 – EVALUACIÓN DE LA BIODISPONIBILIDAD DE METALES MEDIANTE EL USO DE ESPECIES ICTÍCOLAS

Tabla 4.23. Valores medios con desvío estándar (X±DS) de los metales Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn en **HÍGADO** de las diferentes especies y agrupados por año de muestreo. <LDM: por debajo del límite de detección del método. n.d.: metal no determinado

| Especies | Año | | Cd | Cr | Cu | Fe | Hg | Mn | Ni | Pb | Zn |
|----------------------------------|---------------|---------------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|------|-----|
| <i>Brevoortia aurea</i> | 2011 | VALOR | 0,097 | 0,032 | | 38 | 0,031 | 0,98 | 0,057 | | 32 |
| | | MEDIO ± DS | ±0,01 | ±0,043 | <LDM | ±44 | ±0,031 | ±1,6 | ±0,052 | <LDM | ±38 |
| | 2012 | VALOR | 0,45 | 0,21 | 3,3 | 960 | | 22 | 0,34 | | 18 |
| MEDIO ± DS | | ±0,56 | ±0,35 | ±1,7 | ±1880 | n.d. | ±47 | ±0,45 | <LDM | ±5,7 | |
| 2013 | VALOR | 0,52 | 0,11 | 2,6 | 260 | 2,6 | 2,7 | 0,043 | | 19 | |
| | MEDIO ± DS | ±0,26 | ±0,10 | ±0,63 | ±90 | ±0,63 | ±1,1 | ±0,043 | <LDM | ±1,6 | |
| <i>Odontesthes argentinensis</i> | 2011 | VALOR | 0,21 | 0,19 | 7,8 | 190 | 0,079 | 0,72 | 0,22 | | 39 |
| | | MEDIO ± DS | ±0,27 | ±0,11 | ±8,2 | ±71 | ±0,081 | ±0,58 | ±0,45 | <LDM | ±10 |
| | 2012 | VALOR | 0,13 | 0,057 | 5,6 | 205 | 0,072 | 1,0 | 0,10 | | 43 |
| MEDIO ± DS | | ±0,081 | ±0,040 | ±3,07 | ±130 | ±0,038 | ±0,52 | ±0,11 | <LDM | ±10 | |
| 2013 | VALOR | 0,082 | 0,051 | 4,7 | 105 | 4,7 | 1,3 | 0,026 | | 32 | |
| | MEDIO ± DS | ±0,039 | ±0,026 | ±3,7 | ±26 | ±3,7 | ±0,44 | ±0,013 | <LDM | ±6,1 | |

CAPÍTULO 4 – EVALUACIÓN DE LA BIODISPONIBILIDAD DE METALES MEDIANTE EL USO DE ESPECIES ICTÍCOLAS

| | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|------|------------------|-------------|--------------|-----------|----------|---------------|------------|--------------|----------|----------|
| <i>Micropogonias furnieri</i> | 2011 | VALOR MEDIO ± DS | 0,17 ±0,030 | 0,078 ±0,033 | 5,6 ±1,7 | 69 ±15 | 0,030 ±0,0059 | 1,7 ±1,7 | 0,21 ±0,27 | <LDM | 31 ±2,0 |
| | 2012 | VALOR MEDIO ± DS | 0,68 ±1,5 | 0,060 ±0,043 | 5,0 ±3,8 | 260 ±310 | 0,072 ±0,063 | 2,4 ±1,8 | 0,35 ±0,46 | <LDM | 24 ±9,8 |
| | 2013 | VALOR MEDIO ± DS | 0,24 ±0,19 | 0,092 ±0,050 | 4,1 ±0,92 | 120 ±33 | 4,1 ±0,92 | 1,5 ±0,62 | 0,24 ±0,20 | <LDM | 26 ±2,4 |
| <i>Cynoscion guatucupa</i> | 2011 | VALOR MEDIO ± DS | 0,10 ±0,052 | 0,29 ±0,15 | 120 ±130 | 340 ±120 | 0,061 ±0,032 | 1,0 ±0,59 | 0,20 ±0,14 | <LDM | 44 ±17 |
| | 2013 | VALOR MEDIO ± DS | 1,4 ±0,97 | 0,059 ±0,054 | 29 ±19 | 210 ±88 | 29 ±19 | 1,5 ±0,43 | 0,094 ±0,089 | <LDM | 44 ±7,3 |
| <i>Mustelus Schmitti</i> | 2012 | VALOR MEDIO ± DS | 1,1 ±1,0 | 0,042 ±0,023 | 3,5 ±1,04 | 140 ±62 | 0,13 ±0,089 | 0,97 ±0,87 | 0,097 ±0,063 | <LDM | 10 ±1,5 |
| | 2013 | VALOR MEDIO ± DS | 0,45 ±0,36 | 0,059 ±0,082 | 1,8 ±0,82 | 49 ±11 | 1,8 ±0,82 | 1,03 ±0,27 | 0,12 ±0,22 | <LDM | 7,6 ±2,6 |
| <i>Paralichthys orbignyanus</i> | 2011 | VALOR MEDIO ± DS | 0,16 ±0,087 | 0,073 ±0,060 | 5,9 ±6,0 | 220 ±340 | n.d | 5,3 ±11 | 0,178 ±0,14 | 2,7 ±5,7 | 20 ±12 |

CAPÍTULO 4 – EVALUACIÓN DE LA BIODISPONIBILIDAD DE METALES MEDIANTE EL USO DE ESPECIES ICTÍCOLAS

Tabla 4.24. Concentraciones promedio y desvío estándar (X±DS) de los metales Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn en **MÚSCULO** de las diferentes especies y agrupados por año de muestreo. <LDM: por debajo del límite de detección del método.

| Especies | Año | | Cd | Cr | Cu | Fe | Hg | Mn | Ni | Pb | Zn |
|----------------------------------|------|------------------|-----------------|-----------------|------|-------------|------------------|-----------------|------------------|------|---------------|
| <i>Brevoortia aurea</i> | 2011 | VALOR MEDIO ± DS | <LDM | 0,10 ±0,024 | <LDM | 9,9 ±7,8 | 0,037 ±0,0043 | 0,28 ±0,20 | 0,04 ±0,039 | <LDM | 5,4 ±1,5 |
| | 2012 | VALOR MEDIO ± DS | <LDM | 0,048 ±0,039 | <LDM | 18 ±17 | 0,028 ±0,013 | 0,31 ±0,34 | 0,028 ±0,014 | <LDM | 3,7 ±2,5 |
| | 2013 | VALOR MEDIO DS | <LDM | 0,10 ± 0,11 | <LDM | 11 ± 3,2 | <LDM | 0,16 ± 0,15 | 0,030 ± 0,028 | <LDM | 2,7 ± 0,29 |
| <i>Odontesthes argentinensis</i> | 2011 | VALOR MEDIO ± DS | <LDM | 0,25 ±0,40 | <LDM | 8,02 ±11 | 0,078 ±0,048 | 0,052 ±0,18 | 0,060 ±0,12 | <LDM | 5,07 ±3,5 |
| | 2012 | VALOR MEDIO ± DS | 0,053 ±0,017 | 0,044 ±0,021 | <LDM | 25 ±24 | 0,12 ±0,026 | 0,077 ±0,069 | 0,16 ±0,21 | <LDM | 8,6 ±3,3 |
| | 2013 | VALOR MEDIO ± DS | <LDM | 0,032 ±0,018 | <LDM | 15 ±13 | <LDM | 0,20 ±0,26 | 2,05 ±6,4 | <LDM | 5,7 ±1,5 |

CAPÍTULO 4 – EVALUACIÓN DE LA BIODISPONIBILIDAD DE METALES MEDIANTE EL USO DE ESPECIES ICTÍCOLAS

| | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------|------|------------------|------------|--------------|------------|-----------|---------------|--------------|--------------|------|------------|
| <i>Micropogonias furnieri</i> | 2011 | VALOR MEDIO ± DS | <LDM | 0,095 ±0,16 | <LDM | 10 ±8,5 | 0,04 ±0,025 | 0,60 ±0,65 | 0,16 ±0,14 | <LDM | 6,0 ±3,2 |
| | 2012 | VALOR MEDIO ± DS | <LDM | 0,025 ±0,019 | 0,77 ±0,26 | 620 ±2090 | 0,065 ±0,068 | 0,12 ±0,22 | 0,057 ±0,051 | <LDM | 4,6 ±4,4 |
| | 2013 | VALOR MEDIO ± DS | <LDM | 0,052 ±0,020 | <LDM | 11 ±13 | <LDM | 0,029 ±0,043 | 0,074 ±0,048 | <LDM | 3,8 ±1,03 |
| <i>Cynoscion Guatucupa</i> | 2011 | VALOR MEDIO ± DS | 0,11 ±0,19 | 0,45 ±0,65 | <LDM | 13 ±14 | 0,037 ±0,032 | <LDM | 0,078 ±0,14 | <LDM | 5,2 ±3,6 |
| | 2013 | VALOR MEDIO ± DS | <LDM | 0,049 ±0,034 | <LDM | 8,5 ±7,1 | <LDM | <LDM | 0,052 ±0,044 | <LDM | 3,04 ±0,46 |
| <i>Mustelus Schmitti</i> | 2012 | VALOR MEDIO ± DS | <LDM | 0,047 ±0,052 | <LDM | 22 ±14 | 0,094 ±0,039 | <LDM | 0,099 ±0,064 | <LDM | 3,1 ±0,34 |
| | 2013 | VALOR MEDIO ± DS | <LDM | 0,046 ±0,032 | <LDM | 18 ±9,9 | <LDM | 0,24 ±0,17 | <LDM | <LDM | 2,5 ±0,62 |
| <i>Paralichthys orbignyanus</i> | 2011 | VALOR MEDIO ± DS | <LDM | 0,030 ±0,028 | 1,4 ±2,4 | 4,7 ±4,8 | 0,041 ±0,0078 | 0,31 ±0,31 | 0,12 ±0,10 | <LDM | 7,3 ±4,0 |

Los resultados respecto a la capacidad **bioindicadora** de algunas **especies** en el ambiente acuático demuestran que la acumulación de metales en tejidos ictícolas dentro del mismo ecosistema difiere significativamente **según la especie**, lo cual se sustenta en observaciones realizadas por Canli y Atli, (2003), Mendil y Uluozlu, (2007) y Uysal *et al.* (2008), entre otros.

B. aurea registró mayores concentraciones en promedio de algunos metales respecto a *M. schmitti* para la fecha de **2012**. Así, a **nivel branquial** tuvo mayores niveles de los metales **Cr, Mn y Zn** (todos con un $p < 0,05$), a **nivel hepático** registró concentraciones significativamente superiores para el **Zn** ($p < 0,05$) y a **nivel muscular** para el **Mn** ($p < 0,01$). En el **2013**, las concentraciones de **Fe y Mn hepático** en *B. aurea* fueron superiores a las encontradas en igual tejido de *O. argentinensis*, *M. furnieri* y *M. schmitti* (todos con un $p < 0,05$).

O. argentinensis, para las fechas de muestreo **2012 y 2013**, registró mayores concentraciones promedio de **Zn en los tres tejidos** en comparación a los niveles medios encontrados en *M. furnieri* y *M. schmitti* (todos con un $p < 0,001$). En **2012**, tuvo mayores concentraciones de **Hg en músculo** en comparación con *B. aurea* ($p < 0,05$) y en **2013** registró mayores niveles de **Cr, Fe y Mn en branquias** respecto a *M. schmitti* ($p < 0,01$).

M. furnieri, en el período **2011**, registró las máximas concentraciones promedio de **Hg en branquias** respecto al resto de las especies en las que pudieron evaluarse las concentraciones de Hg, siendo éstas *B. aurea*, *O. argentinensis* y *C. guatucupa* (todas con un $p < 0,05$). También se encontraron, en esta fecha, niveles significativamente superiores de **Mn en músculo** respecto a *C. guatucupa* y *O. argentinensis* ($p < 0,01$). Esta especie registró además concentraciones medias estadísticamente superiores a *M. schmitti* para varios metales en **branquias**, tal como **Mn en 2012 y 2013** ($p < 0,05$), **Cr en 2012 y Ni en 2013** (todos con un $p < 0,05$). A **nivel hepático solo** se encontraron diferencias significativas para los niveles **Zn en 2012 y 2013** ($p < 0,05$).

C. guatucupa, en **2011**, presentó mayores concentraciones **hepáticas** de **Cu** en comparación con las registradas para *B. aurea* y *O. argentinensis* ($p < 0,01$) y de **Cr** respecto a *M. schmitti* y *P. orbignyanus* (todos con un $p < 0,05$). Para el período **2013** registró las **máximas concentraciones en promedio** de **Cd, Cu y Zn** a nivel **hepático** (todas con un $p < 0,001$). Además, para el mismo tejido acumuló los mayores **niveles medios** de **Fe** respecto de los observados para *M. schmitti* y *O. argentinensis* (todos con un $p < 0,001$).

M. schmitti solo registró máximos niveles en **tejido muscular**, obteniendo concentraciones mayores de **Hg** respecto a *B. aurea* en **2012** ($p < 0,05$) y de **Mn** respecto a *M. furnieri* en **2013** ($p < 0,01$). Con respecto a los valores promedio de **Hg**, es importante destacar la tendencia a las mayores concentraciones de este metal en **branquias e hígado** en el período **2012** (único periodo analizado de Hg en *M. schmitti*) y en comparación al resto de las especies evaluadas, aún sin diferencias significativas.

P. orbignyanus solo se capturó en el período **2011** y, si bien no presentó concentraciones estadísticamente superiores de ningún metal respecto a las especies previamente mencionadas, se destaca por las mayores concentraciones promedio de **Mn** y **Ni branquial** por sobre las halladas en *C. guatucupa* y *M. schmitti*.

Concentración diferencial de metales en los tejidos ictícolas

Se analizaron los datos según metal y tejido, agrupando a las especies analizadas desde el 2011 hasta el 2013, para obtener una **visión holística respecto del patrón de acumulación de metales** en los órganos analizados (Figura 4.26).

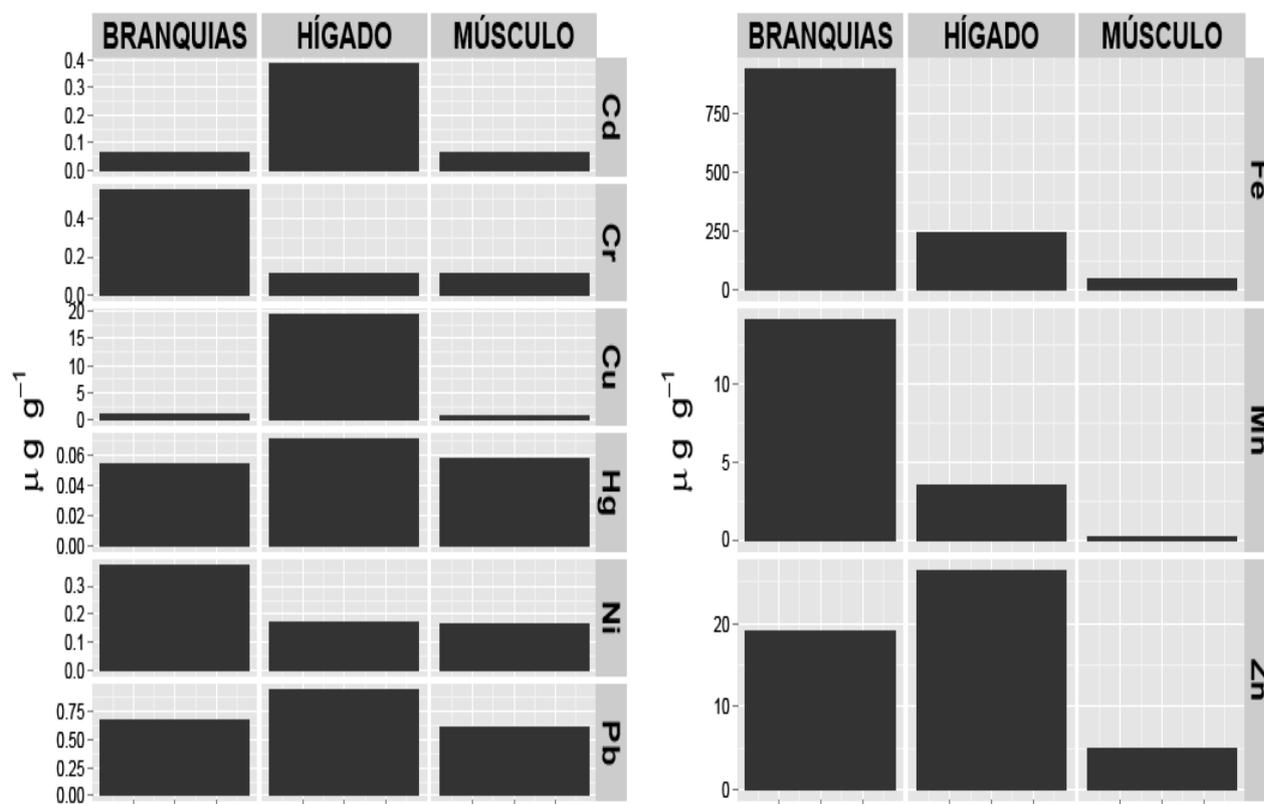


Figura 4.26. Concentraciones de metales en promedio (µg/g) para el total de muestras de todas las especies. Los datos se agruparon según tejido de análisis.

Se observó que **Cd** y **Cu** se acumularon preferentemente a **nivel del tejido hepático** (hígado > branquia; hígado > músculo), con máximos en *M. furnieri* y *C. guatucupa* respectivamente. Estas diferencias son fácilmente observables ya que los valores de Cd y Cu en branquia y músculo del resto de las especies, a excepción de las branquias de *P. orbignyana*, tuvieron más del 40% de los datos con valores inferiores al LDM y por ello no se realizaron comparaciones estadísticas. **Zn** también presentó una tendencia hacia una mayor concentración a **nivel hepático** (hígado > branquia > músculo) ($p < 0,001$) en la mayoría de las especies, con *O. argentinensis* como máximo exponente. En *B. aurea* y *P. orbignyana*, sin embargo, el Zn presentó una tendencia a mayores concentraciones en **tejido branquial** ($p < 0,05$).

La distribución de las concentraciones de **Cr**, **Fe** y **Mn** mostró la misma tendencia en la mayoría de las especies, siendo el **tejido branquial** el mayor concentrador (branquia > hígado; branquia > músculo) ($p < 0,001$). Los valores máximos se encontraron en *C. guatucupa* para **Cr**, en *O. argentinensis* para **Fe** y en *B. aurea* para **Mn**. Se observaron algunas excepciones indicando una falta de preferencia en la distribución entre tejidos, como en el caso del **Cr** en los tejidos de *M. schmitti*, el **Fe** y **Mn** en *P. orbignyanus* y el **Fe** en *M. furnieri*.

Ni y **Hg** no mostraron una tendencia general en la distribución ($p > 0,05$), aunque se destaca el **hígado** como órgano acumulador de **Ni** en *M. furnieri* ($p < 0,05$), y las **branquias** para concentrar **Ni** en *B. aurea* y *C. guatucupa* ($p < 0,05$). En el caso del **Hg**, se encontraron valores máximos estadísticamente significativos en **músculo** de *O. argentinensis* ($p < 0,05$) y en **hígado y branquias** de *M. schmitti* ($p < 0,05$).

Las concentraciones de **Pb** en los diferentes órganos estuvieron en más de un 90% del total de casos por debajo del LDM y por lo tanto no se analizó una distribución estadística del mismo entre los tejidos. Se destacan valores aislados por encima del LDM a nivel del tejido **branquial** en las especies analizadas, con un máximo en *C. guatucupa*.

Relaciones de bioconcentración

Los valores de los **FBC** calculados para **cada especie ictícola y según metal** se muestran en las Figuras 4.27-4.35.

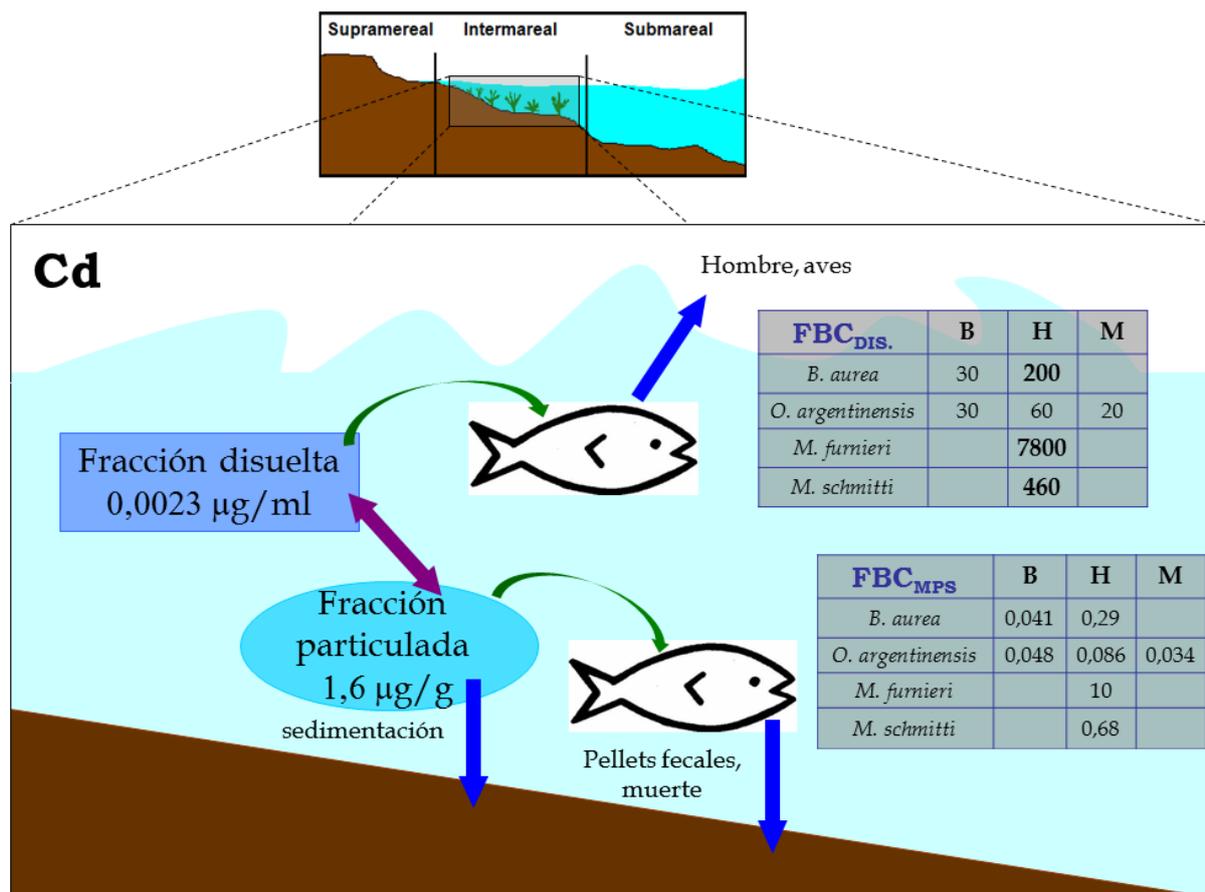


Figura 4.27. Factores de bioconcentración de Cd para las especies estudiadas y según el tejido. Se resaltan en negrita los factores superiores a 100. Los espacios en blanco indican que la concentración de Cd en dicho tejido era inferior al LDM. FBC_{MPS}: factor de bioconcentración desde la fracción particulada; FBC_{DIS.}: factor de bioconcentración desde la fracción disuelta; H: hígado; B: branquia; M: músculo.

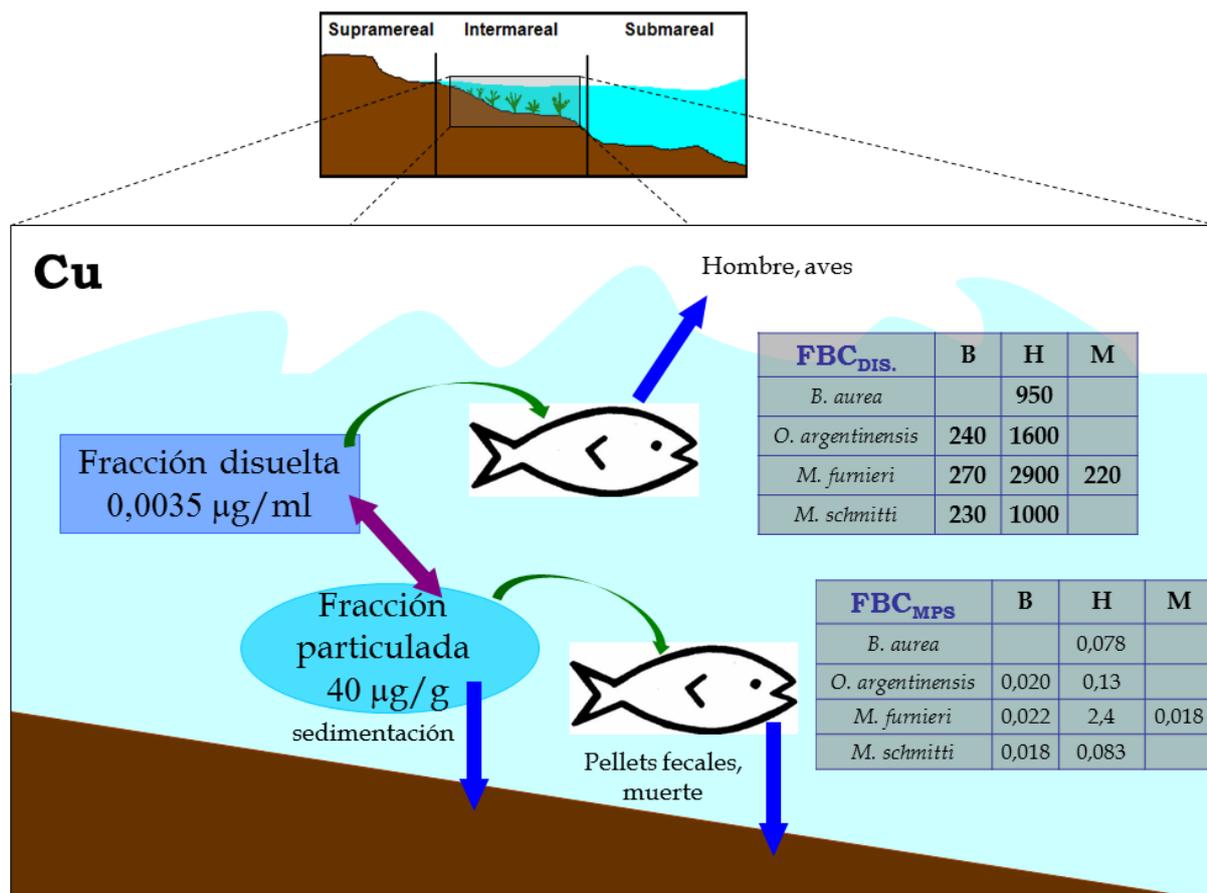


Figura 4.28. Factores de bioconcentración de Cu para cada una de las especies estudiadas y según el tejido. Se resaltan en negrita los factores superiores a 100. Los espacios en blanco indican que la concentración de Cu en dicho tejido era inferior al LDM. FBC_{MPS}: factor de bioconcentración desde la fracción particulada; FBC_{DIS}: factor de bioconcentración desde la fracción disuelta; H: hígado; B: branquia; M: músculo.

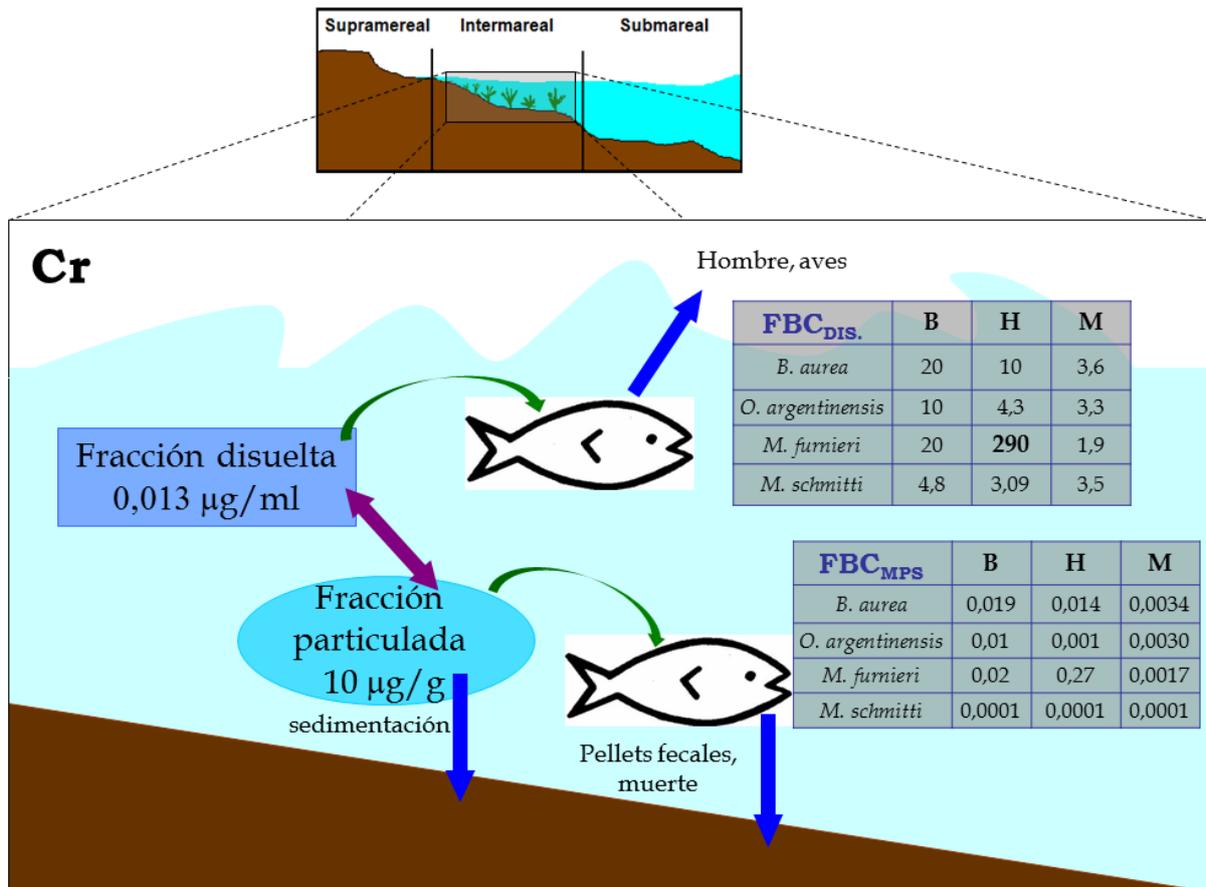


Figura 4.29. Factores de bioconcentración de Cr para cada una de las especies estudiadas y según el tejido. Se resaltan en negrita los factores superiores a 100. FBC_{MPS}: factor de bioconcentración desde la fracción particulada; FBC_{DIS}: factor de bioconcentración desde la fracción disuelta; H: hígado; B: branquia; M: músculo.

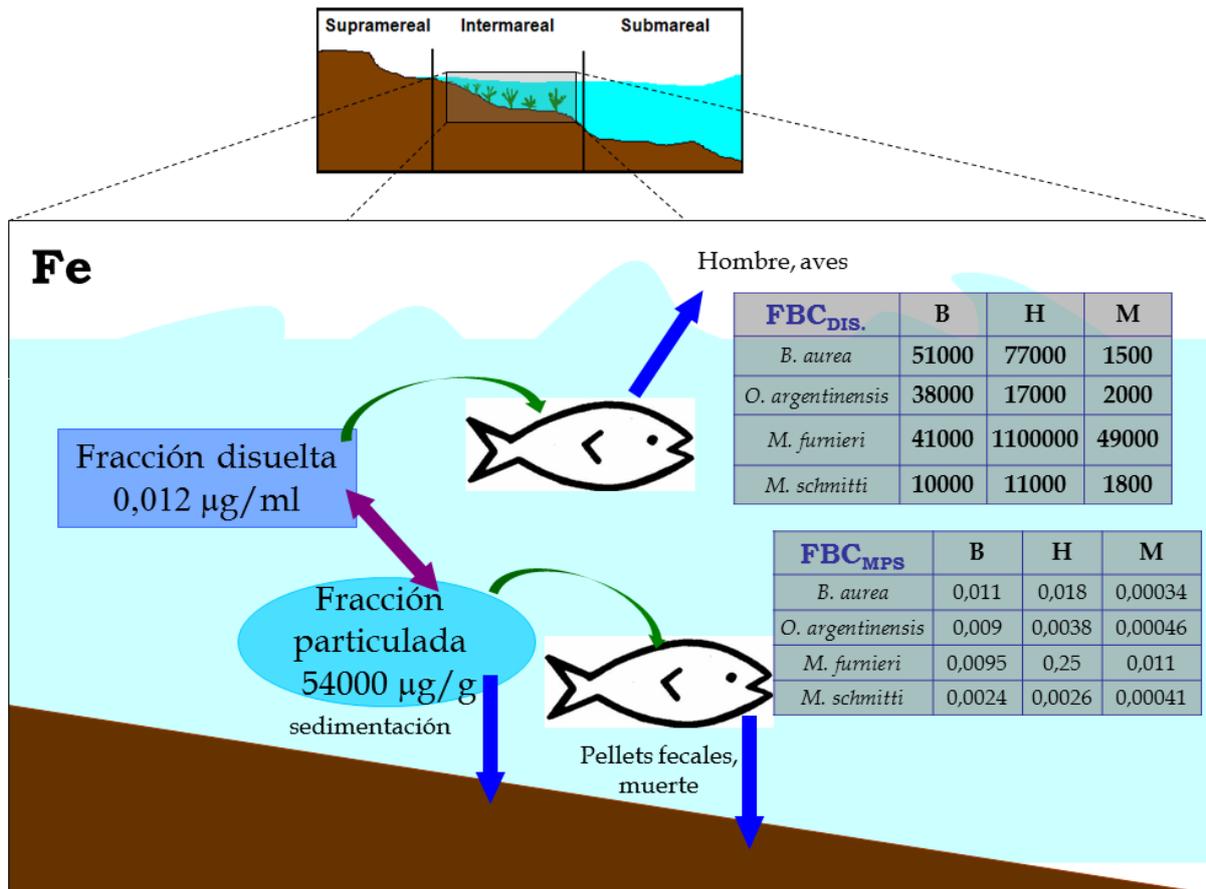


Figura 4.30. Factores de bioconcentración de Fe para cada una de las especies estudiadas y según el tejido. Se resaltan en negrita los factores superiores a 100. FBC_{MPS}: factor de bioconcentración desde la fracción particulada; FBC_{DIS}: factor de bioconcentración desde la fracción disuelta; H: hígado; B: branquia; M: músculo.

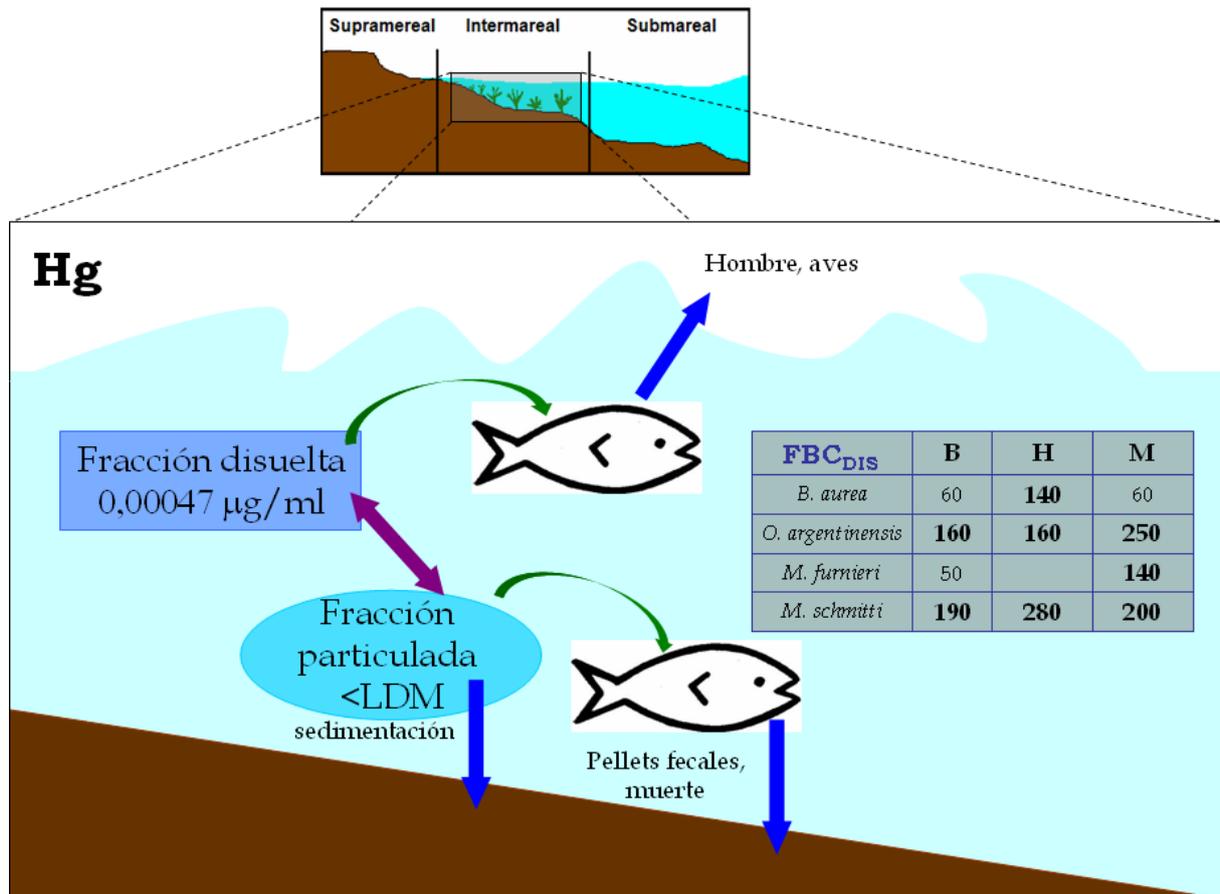


Figura 4.31. Factores de bioconcentración de Hg para cada una de las especies estudiadas y según el tejido. Se resaltan en negrita los factores superiores a 100. Los espacios en blanco indican que la concentración de Hg en dicho tejido era inferior al LDM. FBC_{MPS}: factor de bioconcentración desde la fracción particulada; FBC_{DIS}: factor de bioconcentración desde la fracción disuelta; H: hígado; B: branquia; M: músculo.

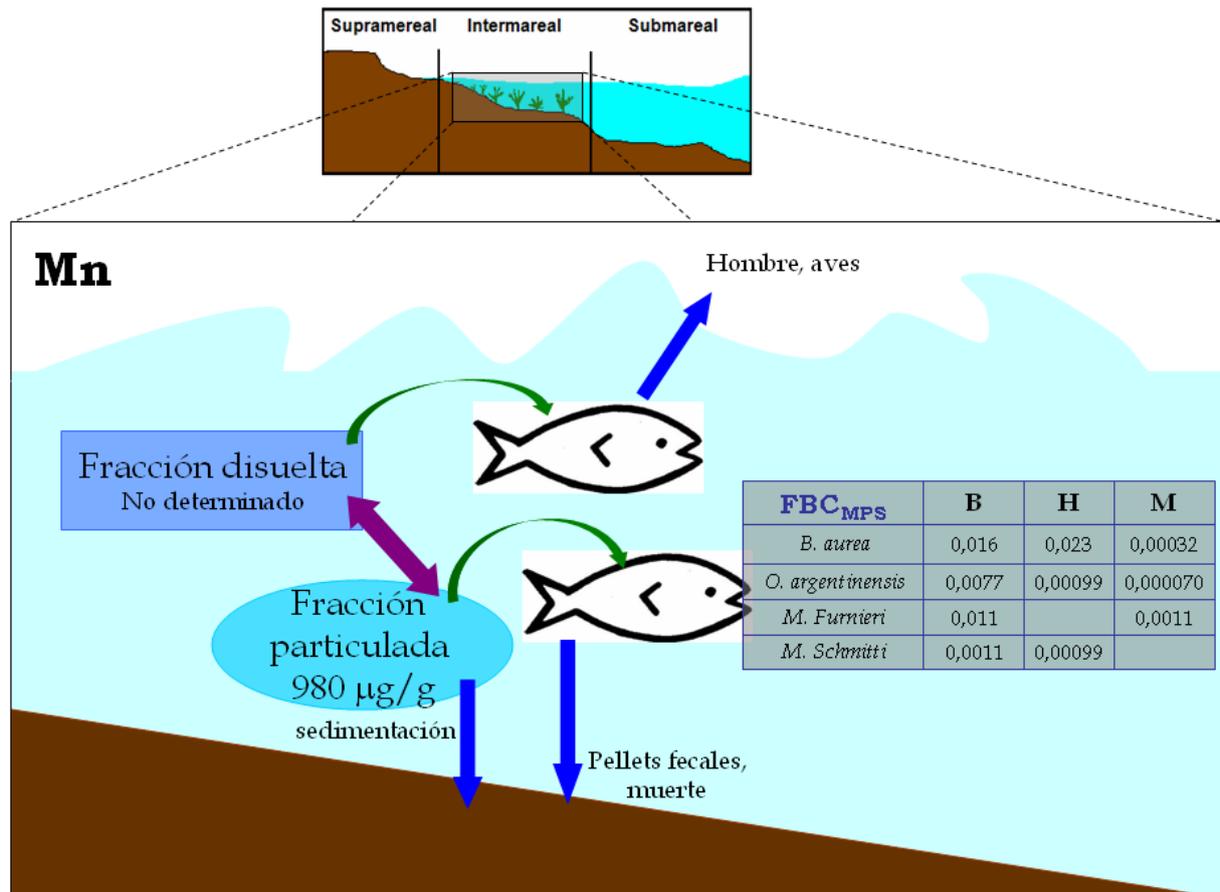


Figura 4.32. Factores de bioconcentración de Mn para cada una de las especies estudiadas y según el tejido. Se resaltan en negrita los factores superiores a 100. Los espacios en blanco indican que la concentración de Mn en dicho tejido era inferior al LDM. FBC_{MPS}: factor de bioconcentración desde la fracción particulada; FBC_{DIS}: factor de bioconcentración desde la fracción disuelta; H: hígado; B: branquia; M: músculo.

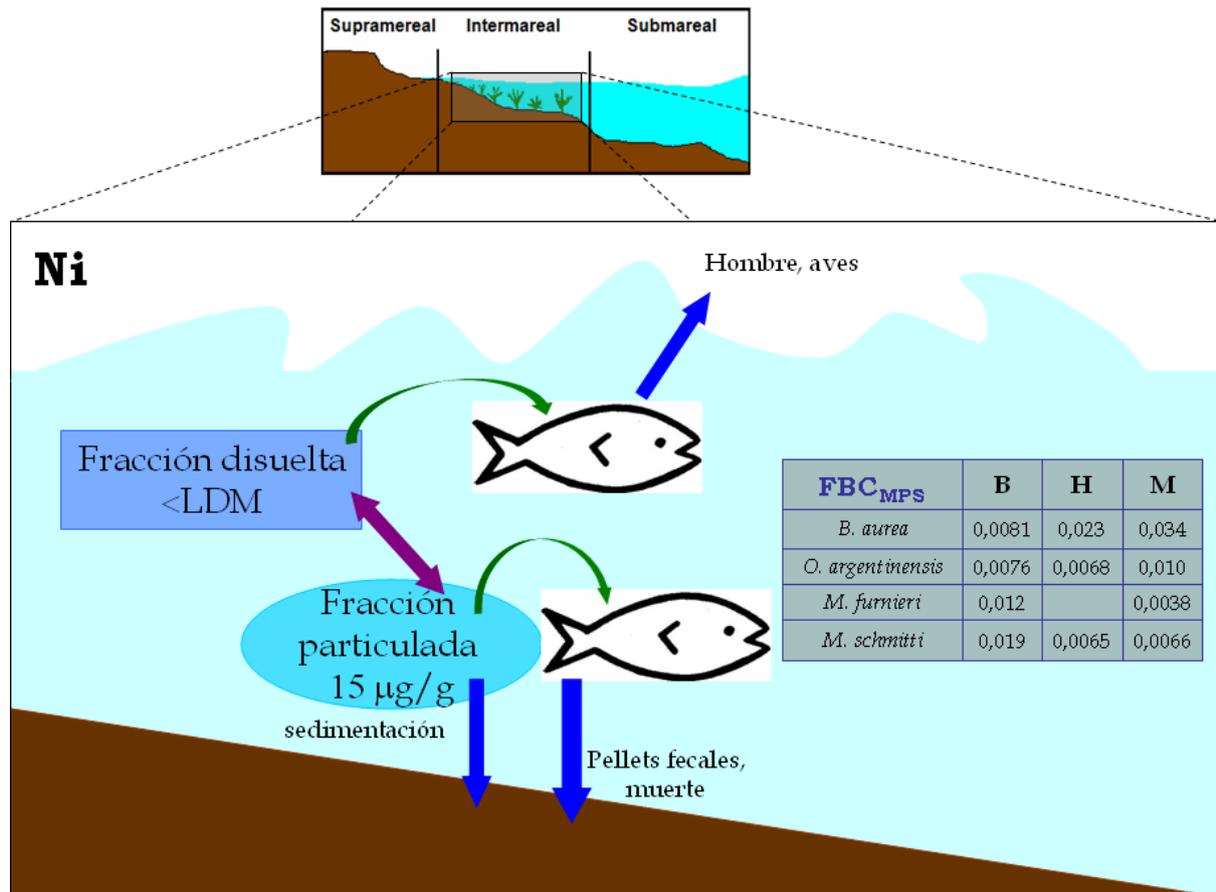


Figura 4.33. Factores de bioconcentración de Ni para cada una de las especies estudiadas y según el tejido. Se resaltan en negrita los factores superiores a 100. Los espacios en blanco indican que la concentración de Ni en dicho tejido era inferior al LDM. FBC_{MPS}: factor de bioconcentración desde la fracción particulada; FBC_{DIS}: factor de bioconcentración desde la fracción disuelta; H: hígado; B: branquia; M: músculo.

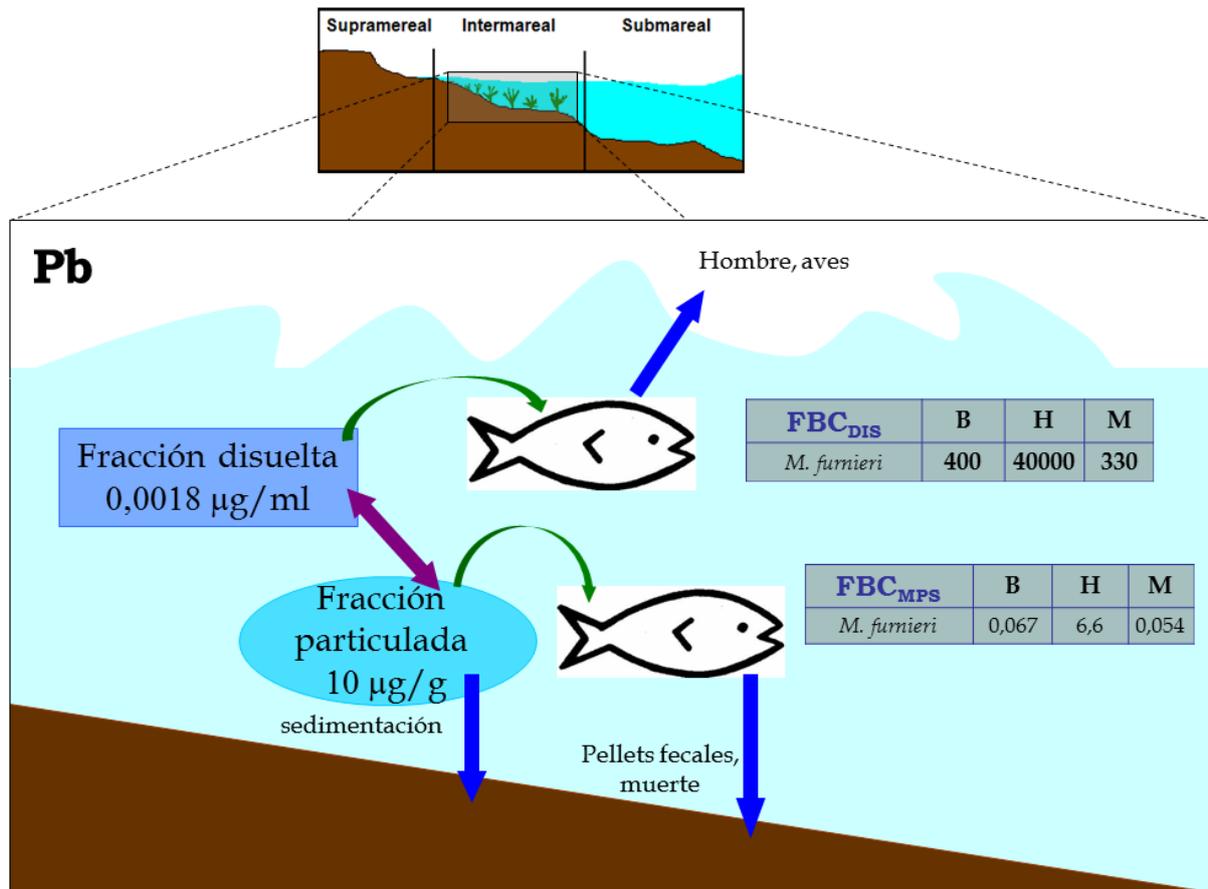


Figura 4.34. Factores de bioconcentración de Pb para cada una de las especies estudiadas y según el tejido. Se resaltan en negrita los factores superiores a 100. FBC_{MPS}: factor de bioconcentración desde la fracción particulada; FBC_{DIS}: factor de bioconcentración desde la fracción disuelta; H: hígado; B: branquia; M: músculo.

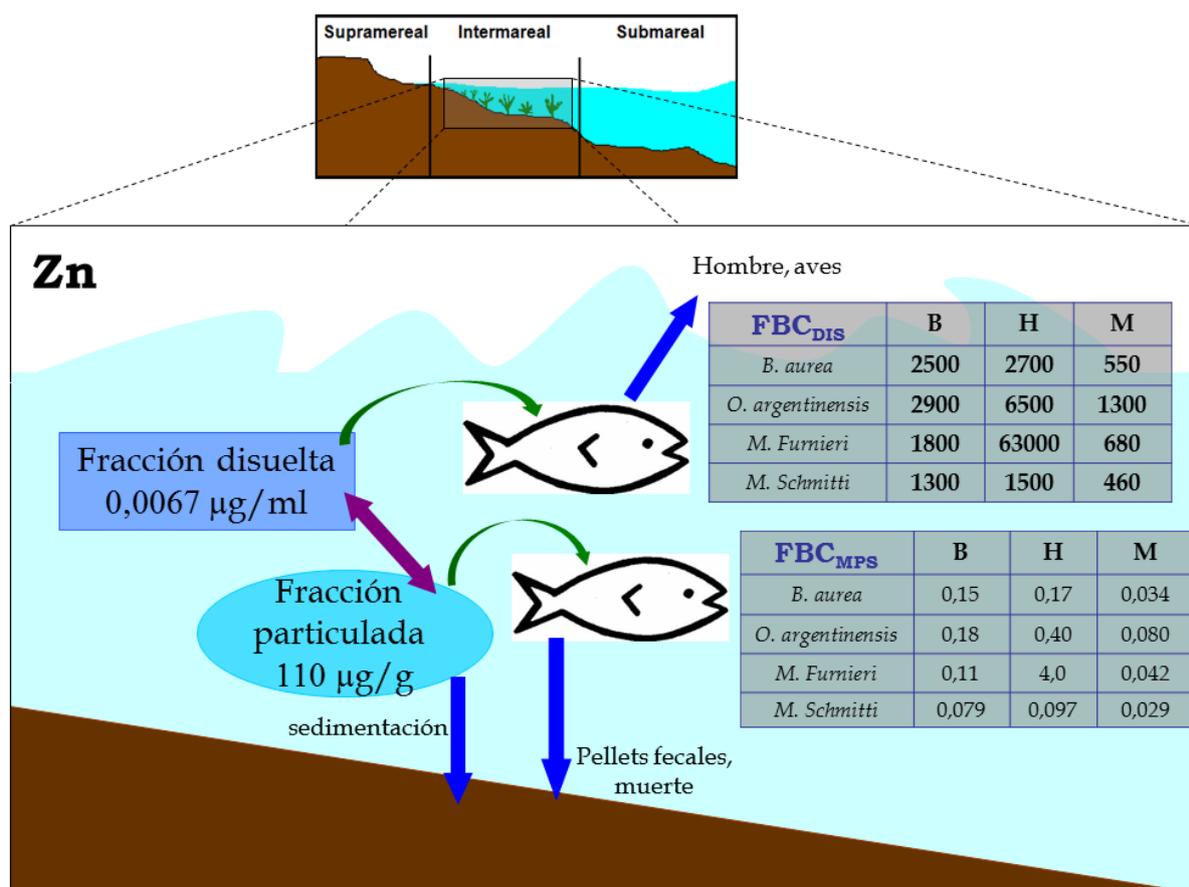


Figura 4.35. Factores de bioconcentración de Zn para cada una de las especies estudiadas y según el tejido. Se resaltan en negrita los factores superiores a 100. FBC_{MPS}: factor de bioconcentración desde la fracción particulada; FBC_{DIS}: factor de bioconcentración desde la fracción disuelta; H: hígado; B: branquia; M: músculo.

Evaluando los **FBC** se observa que en la mayoría de las especies estos son superiores a 100 cuando se evalúa la transferencia de metales desde la fracción disuelta, no siendo relevante la transferencia desde el material particulado en suspensión (<10). Respecto de la bioconcentración de los metales desde la fracción disuelta se destaca el **Fe**, el cual registró valores superiores a 100 en todos los tejidos de las especies evaluadas, y de forma más pronunciada en **branquias e hígado**, llegando a valores por encima de 100.000 en **hígado** de *M. furnieri* (Figura 4.30).

Zn registró igual patrón de bioconcentración, con valores por encima de 100 también para todas las especies y tejidos, con especial énfasis en **branquias e hígado** y nuevamente máximos niveles en **tejido hepático de M. furnieri** (Figura 4.35).

Cu registró valores superiores a 100 en todos los **tejidos hepáticos de las especies evaluadas** y con valores mayores a 100 y máximos en los **tres tejidos de *M. furnieri*** (Figura 4.28), sugiriendo entonces una posible **bioconcentración** de dicho metal en hígado de esta especie preferentemente.

Cd registró valores mayores a 100 en tejido hepático de todas las especies y máximos en *M. furnieri* al igual que **Cr**, metal que solo se bioconcentró en tejido hepático, y específicamente de *M. furnieri*.

Solo se pudieron calcular los FBC de **Pb** correspondientes a *M. furnieri*, todos ellos siendo superiores a 100. Los **FBC** para **Hg** se observaron en los tres tejidos por igual para todas las especies y con valores destacados en *O. argentinensis* y *M. schmitti*.

Los **FBC** en promedio total, sin distinción de especies, tuvieron el siguiente orden de concentración de metales:

FBC HÍGADO/MPS: Cd>Zn>Cu>Cr>Fe>Ni>Mn

FBC HÍGADO/DISUELTO: Fe>Zn>Cu>Cd>Hg>Cr

FBC BRANQUIAS/MPS: Zn>Cd>Cu>Cr>Ni>Mn>Fe

FBC BRANQUIAS/DISUELTO: Fe>Zn>Cu>Hg>Cd> Cr

FBC MÚSCULO/MPS: Cd>Zn>Cu>Ni>Fe>Cr>Mn

FBC MÚSCULO/DISUELTO: Fe>Zn>Cu>Hg>Cd>Cr

Los **FBC** desde la **fracción particulada** muestran un orden semejante en concentraciones promedio, con **mayores** valores de **Cd, Cu y Zn** (varían el orden según el tejido analizado) y **mínimos** de **Cr, Fe y Mn** (varían el orden según el tejido analizado). Los FBC de los metales evaluados respecto a la fracción disuelta mostraron un máximo para el **Fe** en todos los tejidos y un mínimo de **Cr** en todos ellos. El **Pb** no se tuvo en cuenta en los promedios globales por contar con la mayoría de los datos con valores por debajo del LDM.

Discusión

Relaciones de concentración de metales con la talla para las diferentes especies ictícolas

Las **concentraciones de los metales** en los diferentes tejidos de las especies ictícolas y sus variaciones según **incrementos en la talla** mostraron grandes cambios. Factores como el **comportamiento** de los individuos, las aptitudes diferenciales que presentan **juveniles y adultos de la especie** en su función bioindicadora, la distribución de tallas encontrada en los sitios de muestreo, la presencia y cantidad de **metalotioneínas** en el cuerpo del animal, la **tasa metabólica** de los mismos (Akan *et al.*, 2012; Canli y Atli, 2003; Oronsaye, 1989, entre otros) y la **capacidad de adaptación** de los peces a la carga de metales, afectan todos ellos en diferente medida la acumulación de metales en los órganos de las diferentes especies de peces (Mohammadi *et al.*, 2011; Shah y Altindag, 2005). Comparativamente, algunas de las especies analizadas en la presente tesis acumularon mayores niveles de metales.

C. guatucupa registró concentraciones medias totales de **Cu, Cr y Zn hepático** significativamente mayores en comparación al resto de las especies (Tabla 4.2). En detalle, en el **período 2011**, se trabajó tanto con juveniles como con adultos de la especie, con un rango de tallas entre 15 y 40 cm (Figura 4.11). A partir de los resultados se observó en **los juveniles** una mayor concentración de **Cr y Fe en branquias**, y de **Hg y Zn en músculo**. Los adultos concentraron **mayores niveles de Cu y Zn en hígado**. A su vez, analizando el **rango total de tallas** se encontraron **correlaciones entre el contenido de metales y las mismas**, lo cual indicaría una bioacumulación negativa del **Hg a nivel del músculo** y del **Fe en branquias** (Figura 4.23).

En el **periodo 2012** no se capturó *C. guatucupa*, mientras que en el **periodo 2013** la totalidad de las muestras analizadas **correspondieron a individuos adultos, con tallas entre 40 y 50 cm** (Figura 4.11). No se observó ninguna correlación significativa ente tallas y concentraciones, probablemente debido al escaso rango de tallas analizado. En comparación con las demás especies capturadas para el mismo año de muestreo, se obtuvieron concentraciones superiores de **Cd, Cu y Zn en hígado** (Tabla 4.23).

En la acumulación de metales, los **adultos de *C. guatucupa*** se destacan como buenos indicadores de los niveles de **Cu y Zn a nivel de tejido hepático**. Además, los **juveniles de *C. guatucupa*** podrían ser indicadores importantes para evaluar los niveles de **Fe a nivel branquial y Hg a nivel muscular** respecto de los adultos de igual especie.

Dado el comportamiento migratorio y las tallas analizadas de *C. guatucupa* (Blasina *et al.*, 2015; Lopez Cazorla, 1987, 1996, 2000), las concentraciones de metales y relaciones entre tejido y talla de esta **especie** se pueden atribuir tanto al sistema estuarial como al mar abierto.

Se compararon los valores medios de **Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn** en adultos de *C. guatucupa* obtenidos en el presente trabajo de investigación con los publicados por Labudia *et al.* (2015). Se trabajó con un número similar de ejemplares adultos, siendo estos **capturados en la zona marítima adyacente al estuario de Bahía Blanca**, específicamente en la zona costera de Monte Hermoso. A **nivel branquial** se encontraron mayores **niveles medios de Mn en los tejidos de peces del estuario respecto a los de la zona costera adyacente** (promedio de 10 y 0,4 µg/g, respectivamente), al igual que de **Fe** (promedio de 483 y 40 µg/g, respectivamente) y **Zn** (promedio de 16 y 0,4 µg/g, respectivamente). A **nivel hepático**, también las **concentraciones medias de Cu, Fe y Zn** en los peces provenientes del estuario fueron comparativamente mayores a las encontradas en la zona costera (promedio de **Cu**: 128 y 0,4 µg/g, respectivamente; **Zn**: 49 y 0,4 µg/g, respectivamente; **Fe**: 297 y 200 µg/g, respectivamente). Un comportamiento opuesto presentó el **Cd** en tejido hepático, el cual tuvo medias inferiores respecto de la zona costera adyacente (promedio de 0,57 y 2,6 µg/g, respectivamente).

Como resultado de estas comparaciones se podría indicar que dentro del estuario, los individuos de *C. guatucupa* presentaron en branquias mayores concentraciones de **Fe, Mn y Zn**, siendo las branquias un indicador rápido de la presencia de metales en la columna de agua. También se obtuvieron mayores niveles de **Cu, Fe y Zn en tejido hepático**.

Respecto a las **variaciones según especie**, se ha postulado que el índice al cual los metales se excretan se encuentra directamente relacionado con el índice de acumulación. Una exposición a altas concentraciones del metal en un período corto de tiempo, se espera que resulte en una rápida acumulación en compartimientos lábiles y fácilmente movilizables; en cambio, la exposición crónica y a bajas concentraciones que ocurre en ambientes naturales favorece una acumulación lenta en compartimientos con alta afinidad para los metales, con índices de liberación por lo tanto más lentos (Deb y Fukushima, 1999).

Tanto para *C. guatucupa* como para el resto de las especies que se analizan en esta sección, se pueden discutir las aptitudes diferenciales que presentan **juveniles y adultos de la misma especie** en su función bioindicadora. Las **concentraciones de metales en los organismos** están relacionadas tanto con los **hábitos alimenticios** (Al-yousuf *et al.*, 2000), como con la proporción **superficie/volumen** y el **crecimiento**, todos estos posibles factores responsables de procesos de bioacumulación en los peces (Bobori y Economidis, 1996).

La acumulación de metales es también específico de cada especie dependiendo del **sexo de los individuos y puede correlacionarse con el tamaño y la edad**, aunque estas relaciones no siempre son tan literales (Has-Schon *et al.*, 2015). Se ha sugerido que existen mayores mecanismos de biorregulación en peces grandes y adultos, lo mismo que un índice metabólico más alto en juveniles. Todo esto conlleva a un alto índice de bioacumulación en peces juveniles respecto de los adultos (Has-Schon *et al.*, 2015). Por el contrario, una bioacumulación alta en peces adultos puede ser el resultado de una incorporación constante concomitantemente con una excreción lenta o totalmente ausente.

Las diferencias en las concentraciones de metales en los tejidos debido a **diferencias de sexo** en peces han sido documentadas en muchas publicaciones con anterioridad (Perkins *et al.*, 1997; Squadrone *et al.*, 2013). Se ha propuesto que las hembras acumulan una mayor cantidad de metales para enfrentar las demandas de reproducción. Así, las diferentes especies pueden reaccionar de distintas maneras ante la presencia de los metales en el medio, resultando tanto en procesos de bioacumulación como no.

Específicamente en *C. guatucupa*, existen cambios que se producen en la **dieta** según los individuos sean **juveniles o adultos**. La mayor proporción en la dieta de copépodos, misidáceos y crustáceos en juveniles (Lopez Cazorla, 1996; Sardiña y Lopez Cazorla, 2005) es desplazada hacia una proporción mayor de especímenes ictícolas con el crecimiento (Lopez Cazorla, 1996). Estos cambios pueden influir en la acumulación diferencial de metales en los tejidos hepático y muscular a partir de la dieta. Existen incluso registros previos para el estuario de Bahía Blanca, en los cuales se observó la presencia de metales en organismos zooplanctónicos, incluso presentando procesos de **biomagnificación** para metales como el **Cd** y el **Cu** (Fernández Severini *et al.*, 2009, 2013).

En *C. guatucupa* se encontró una correlación inversa entre **talla y Hg en tejido muscular**. Esta correlación se contradice con muchos estudios que demostraron que los niveles de **Hg en músculo** de organismos marinos se incrementan proporcionalmente con la edad y el largo (*e.g.* Bonsignori *et al.*, 2013; Green y Knutzen, 2003). Uno de los aspectos más interesantes de las concentraciones de Hg en peces es el enriquecimiento por crecimiento, en el cual peces más largos contienen mayores cantidades de Hg (*e.g.* Qiu *et al.*, 2011; Staudinger, 2011; Storelli *et al.*, 2007; Wang, 2012 y referencias en él). Esta contradicción podría deberse a que los adultos analizados registraron tallas de hasta 40 cm (edades de 0 a 4 años), significativamente inferiores a las talla y largo máximo observada para la especie, siendo que ésta puede llegar hasta los 23 años de vida dentro del estuario (Lopez Cazorla, 2000). Por esta razón, si bien un aumento en los niveles de Hg con el aumento de tamaño y edad de los peces es la regla general, se pueden encontrar excepciones como las observadas en este y otros estudios (Harmelin-Vivien *et al.*, 2009; Schwindt *et al.*, 2008). Probablemente también dependa del comportamiento de la especie como del grado de contaminación por metales que presente el ecosistema bajo estudio, en este caso el estuario de Bahía Blanca.

En tejido branquial la **correlación negativa con Fe**, parecería indicar que la acumulación del metal se genera hasta algún momento, para luego permanecer constante en los tejidos como consecuencia de ciertos mecanismos de detoxificación (Alvarado *et al.*, 2006; Marcovecchio y Moreno, 1993). Cuando hay suficientes niveles de metales esenciales en el metabolismo, estos son secuestrados en el cuerpo y el equilibrio se establece entre la carga en el cuerpo y la concentración que hay en el medio circundante.

O. argentinensis y *P. orbignyanus*, debido a que son especies consideradas residentes permanentes del estuario de Bahía Blanca (Lopez Cazorla, 2004; 2005; Valiñas *et al.*, 2012), tienen importancia en la acumulación de metales en sus tejidos por reflejar de manera más fidedigna lo que ocurre en las aguas estuariales.

O. argentinensis registró **concentraciones totales** en promedio estadísticamente superiores de **Zn en hígado** y de **Hg en músculo** respecto al resto de las especies (Tabla 4.2 y 4.3). Además, concentró **Zn** en los tres tejidos analizados con valores significativamente superiores respecto a *M. schmitti* y *M. furnieri* en **2012** y **2013** (Tabla 4.22, 4.23 y 4.24). En su posible función bioacumuladora se destaca por mostrar aumentos en las concentraciones hepáticas de **Cd y Mn** y de **Hg en tejido muscular con los incrementos en la talla** (Figura 4.21). La capacidad de **bioacumulación de Cd en tejido hepático** para esta especie podría ser explicada debido a que el **Cd** es difícil de excretar del hígado una vez que se ha acumulado (Khaled, 2004). Por lo tanto, es posible relacionar las concentraciones de Cd con la edad de los peces (Eisler, 2010). Además, la preferencia que tienen metales no esenciales como el **Cd** por el tejido hepático puede deberse a la habilidad del **Cd** de desplazar la asociación natural de las metalotioneínas con los metales esenciales (Amiard *et al.*, 2006).

O. argentinensis registró una correlación positiva entre **músculo y Hg**, contrariamente a lo ocurrido en el tejido de *C. guatucupa*. Muchos estudios concuerdan en que los niveles de **Hg en músculo** de organismos marinos se incrementan proporcionalmente con la edad y el largo (*e.g.* Bonsignori *et al.*, 2013; Green y Knutzen, 2003), como lo ocurrido para esta especie.

P. orbignyanus registró niveles, en promedio, significativamente superiores de **Cu en branquias** cuando se evaluó el total de datos. Es importante destacar que *P. orbignyanus* registró además las **máximas concentraciones en promedios globales de Cr, Ni y Zn en branquias** aunque sin diferencias estadísticamente significativas (Tabla 4.1). Todos los valores máximos se encontraron, por lo tanto, a nivel de tejido branquial. Las edades analizadas para esta especie, según el rango de tallas, se corresponden con el primer y segundo año de vida de los individuos. Debido a que esta especie dentro del estuario alcanza una edad máxima de 7 años y tallas medias aproximadas de 80 cm (Lopez Cazorla, 2005), esto probablemente influyó en la posibilidad de estimar su capacidad como organismo bioindicador.

Respecto a su capacidad de bioacumulación, *P. orbignyanus* registró todas **correlaciones negativas en las branquias**, con disminuciones en los niveles de **Cr, Fe, Mn y Ni** al aumentar la talla (Figura 4.25). Estas **correlaciones negativas** se sustentan en lo mencionado anteriormente para *C. guatucupa* respecto de probables mecanismos de detoxificación. Se han observado ejemplos de este tipo en la literatura internacional, donde se muestran patrones inversos de acumulación entre **Cr, Mn, Ni, Zn, Cu y Fe** y el crecimiento de especies ictícolas (e.g. Canli y Atli, 2003 y referencias en él; Nussey *et al.*, 2000).

Muchas publicaciones indican que los peces que tienen **hábitos bentónicos**, debido al contacto recurrente con los sedimentos, estarían más expuestos a los metales que aquellos peces asociados a la columna de agua y, por lo tanto, concentrarían metales en mayor proporción (e.g. Yilmaz *et al.*, 2010). Tanto en esta tesis como en otros trabajos, no se han encontrado diferencias significativas entre especies pelágicas y bentónicas con respecto a las concentraciones de metales (Bustamante *et al.*, 2003; El-Moselhy *et al.*, 2014; Yi *et al.*, 2008). Debido a la alta turbidez y poca profundidad del EBB, la exposición a los sedimentos no se encontraría tan bien diferenciada. Aún así, tanto las concentraciones destacadas de metales en *P. orbignyanus* como las correlaciones con la talla se generaron a nivel branquial, siendo estas, entre los tejidos analizados, el mejor indicador de exposición a metales provenientes de la columna de agua y a los sedimentos resuspendidos.

B. aurea no registró valores promedios totales que fueran significativamente superiores a todas las demás especies, aunque si se encontraron concentraciones significativamente mayores de **Cr, Hg, Mn y Zn** en tejido **branquial** respecto al mismo tejido en *M. schmitti* durante el **2012** (Tabla 4.22). Se destaca además la **bioacumulación de Cd** en tejido hepático durante los dos últimos períodos de muestreo (**2012, 2013**) al igual que en *O. argentinensis* (Tabla 4.23). En los tres años de muestreo, se trabajó con un mínimo de ejemplares juveniles y mayoría de adultos. Dado el comportamiento migratorio que presenta esta especie, según lo descrito por Lopez Cazorla (1985), los resultados se pueden relacionar tanto con lo que ocurre en el estuario como con lo que ocurre en mar abierto.

En el periodo total, *M. furnieri* registró concentraciones particularmente superiores de varios metales respecto a *M. schmitti*, ambas dos especies presentando mayoría de individuos juveniles. *M. furnieri* en **2011**, con casi la totalidad de **individuos juveniles** residentes exclusivamente del estuario por sus bajas tallas (Lopez Cazorla, 2004), registró las máximas concentraciones de **Hg en branquias** respecto a la mayoría de las especies (excepto *M. schmitti*), y mayores niveles de **Mn en músculo** respecto a *C. guatucupa* y *O. argentinensis* (Tabla 4.22, 4.24). Se destacaron también los posibles **procesos de bioacumulación** durante el muestreo de **2012**, donde se correlacionó positivamente **músculo con Hg**, al igual que en *O. argentinensis* (Figura 4.22).

En **2013**, único período con individuos de *M. furnieri* tanto **juveniles como adultos** (Figura 4.10), se encontraron diferencias entre tallas, con mayor concentración de **Cu y Zn en tejido hepático** y de **Zn en tejido muscular** de juveniles respecto a adultos. En este mismo año de muestreo se encontraron correlaciones de bioacumulación positivas entre **tejido hepático y Cd** y entre **tejido muscular y Zn**. Pareciera que el Zn tiene resultados contradictorios, demostrando un proceso de bioacumulación muscular positivo a la vez que muestra mayores concentraciones en juveniles que adultos. Sin embargo, debido a que el número de muestras de adultos es bajo, es probable que los resultados de bioacumulación correspondan a incrementos en tallas que varían dentro del rango de las correspondientes a individuos juveniles.

Se evidencia la **importancia de los juveniles** en la acumulación de metales, específicamente en el período 2011 debido a que la incorporación sería exclusiva desde el diversas fuentes del estuario de Bahía Blanca. Es importante destacar en esta especie los

cambios que se producen en la **dieta** según sean juveniles o adultos, y que podrían influir en la acumulación de metales a partir de la dieta. La mayor proporción en la **dieta de poliquetos y misidáceos** en las primeras etapas de vida es desplazada hacia una proporción mayor de **cangrejos, peces y anfípodos** con el crecimiento (Lopez Cazorla, 1987).

M. schmitti fue la especie que registró las mínimas concentraciones de **Cr, Fe, Ni, Pb y Zn** tanto a nivel branquial como hepático en el período de muestreo (Tabla 4.1, 4.2). Es importante destacar, sin embargo, los **promedios generales de Hg** (Tabla 4.1, 4.2, 4.3) porque para los tres tejidos analizados se encontraron tendencias hacia altas concentraciones medias. Niveles estadísticamente superiores se observaron para el **Hg a nivel muscular** respecto de *B. aurea* en **2012** y para el **Mn en igual tejido** con respecto a los valores hallados en el **2013** para *M. furnieri* (Tabla 4.24). La mayoría de los individuos analizados correspondieron a juveniles, sin certeza respecto de que estas tallas hayan abandonado el estuario. Esta es otra de las especies que realiza movimientos migratorios, acercándose al estuario en período de parición y abandonándolo finalizado este, permaneciendo los juveniles dentro del estuario hasta una talla aproximada de 50 cm Lt (Lopez Cazorla, 1987). *M. schmitti* presenta, al igual que *B. aurea*, *O. argentinensis* y *M. furnieri*, un proceso de bioacumulación a nivel hepático con aumentos de **Cd** en 2013, única fecha en la cual cuenta con datos de individuos juveniles y adultos, permitiendo más fácilmente evidenciar este tipo de procesos.

Concentración diferencial de metales en los diferentes tejidos ictícolas

Las concentraciones de **metales en branquias** están relacionadas con los niveles de los mismos en las **aguas** en donde los peces habitan; mientras que el **hígado** representa el órgano **de almacenamiento de los metales** (Rao y Padmaja, 2000). Por lo analizado en los párrafos previos, los tejidos hepático y branquial en peces son normalmente recomendados para emplearse como **órganos indicadores de impacto antrópico** en el ecosistema marino (Karadede *et al.*, 2004).

La distribución de los metales **Cd, Cu y Zn** mayoritariamente hacia el **tejido hepático** estaría relacionada con el rol del tejido en el metabolismo de estos elementos. El **hígado** es de primordial importancia por tener un rol fundamental en el almacenamiento, redistribución, detoxificación y/o transformación de los metales (Evans *et al.*, 1993). Los metales son transportados desde otros tejidos hacia el hígado para su subsiguiente eliminación a partir de la inducción de las proteínas ligadoras de metales (**metalotioneínas**) o bien por la unión a fracciones insolubles (Klaverkamp *et al.*, 1984). Las metalotioneínas, al tener afinidad por los metales, concentran y regulan los niveles de los mismos en el tejido hepático (Ploetz *et al.*, 2007; Vasconcelos *et al.*, 2011). Observaciones similares respecto a la importancia del tejido hepático como órgano acumulador de metales fueron mencionadas en otros estudios, trabajando con un rango amplio de especies de peces (*e.g.* Amundsen *et al.*, 1997; Dural *et al.*, 2007).

La síntesis de las **metalotioneínas** puede ser inducida por la presencia de altas concentraciones de **Cd** o **Cu**, las cuales secuestran preferentemente **Cu** por sobre **Cd** y **Zn** (Marr *et al.*, 1995; Salem *et al.*, 2014). Además, éstas actúan satisfaciendo las demandas de los metales en procesos metabólicos y enzimáticos (Amiard *et al.*, 2006). El patrón de acumulación de estos metales en tejido hepático podría basarse en la mayor tendencia de Cd, Cu, y Zn de reaccionar con grupos carboxílicos y aminos, nitrógeno o con el sulfuro del grupo mercapto de las metalotioneínas (Al-yousuf *et al.*, 2000). Además, la excreción de estos metales puede llegar a ser muy lenta, con un índice de acumulación mayor al índice de crecimiento del tejido durante la mayor parte del tiempo de vida del individuo (Al-yousuf *et al.*, 2000).

Las concentraciones de elementos esenciales como el **Cu** y **Zn** en los tejidos, además, puede ser regulado dentro de límites tendientes a soportar niveles fisiológicos de funcionamiento (Engle y Brouwer 1989; George, 1982). A su vez, la preferencia que tienen metales no esenciales como el **Cd** por el tejido hepático puede deberse a la habilidad del **Cd** de desplazar la asociación natural de las metalotioneínas con los metales esenciales (Amiard *et al.*, 2006).

Respecto a las asociaciones que se encontraron entre metales en el tejido hepático, pueden destacarse las **correlaciones positivas** entre **Cu-Fe** para *B. aurea*, *M. schmitti* y *P. orbignyanus*, y **entre Hg-Ni**, para *C. guatucupa* y *O. argentinensis*. Estos resultados muestran que algunos metales que se concentran mayoritariamente en hígado podrían tener un origen similar y por lo tanto una misma vía de entrada al organismo, o bien podrían sufrir un proceso metabólico similar en las diferentes especies. Algunos autores han atribuido las correlaciones observadas entre los metales a sus propiedades físicoquímicas similares (Pourang *et al.*, 2005; Wright, 1995). Estas correlaciones podrían ser consideradas como una indicación de las vías bioquímicas similares en tejidos particulares. Se postula que la relación observada entre algunos pares de metales podría ser el resultado de la competencia entre ellos y de la presencia de transportadores a nivel celular y de otros compuestos que se unen los metales. Según Moiseenko *et al.* (2005), una correlación establecida entre la concentración de ciertos elementos indica su penetración conjunta en los peces como resultado de las características hidrogeoquímicas de un cuerpo de agua. Sin embargo, un aumento similar en la correlación con el peso de los peces no pueden atribuirse únicamente a su comportamiento similar.

La distribución diferencial hacia el **tejido branquial** de los metales **Cr, Mn y Fe** fue estadísticamente mayoritaria hacia el tejido branquial. Las concentraciones de **Fe y Mn en branquias** estaría relacionada entonces con la **disponibilidad de los metales** en el medio acuático (Karadede *et al.*, 2004; Reynders *et al.*, 2008; Tkatcheva *et al.*, 2004) cuya agua es filtrada por las branquias y sus metales absorbidos (Garnier-Laplace *et al.*, 2000). Esto se contradice a lo propuesto por otros autores, donde el **Fe** se acumula en tejido hepático debido a su rol metabólico en la síntesis de hemoglobina y elementos formes de la sangre (Gorur *et al.*, 2012).

El **Cr** se concentró preferentemente en las branquias, en línea con otros hallazgos que han encontrado a las branquias como el centro de su acumulación (Erdoğan y Erbilir, 2007; Rashed, 2001). Esto se encuentra en acuerdo con los datos obtenidos en esta tesis donde, tanto los niveles de **Fe** como los de **Cr** en la fracción disuelta fueron los más altos en valor absoluto entre los metales evaluados.

La branquias se constituyen como el sitio de absorción desde la corriente de agua, y por lo tanto son el **primer sitio de intercambio gaseoso**, de regulación ácido-base (Gorur *et al.*, 2012) y pueden ser significativos sitios de interacción con iones metálicos (Karadede *et al.*, 2004; Reynders *et al.*, 2008; Tkatcheva *et al.*, 2004). Las concentraciones de estos **metales en branquias** podrían aumentar principalmente al inicio de la exposición, incluso antes de que los metales lleguen a otras partes del organismo. Se sugiere entonces que los metales acumulados en las branquias sean mayormente concentrados desde el agua (El-Moselhy *et al.*, 2014) y luego sean distribuidos por el torrente sanguíneo hacia otras partes del cuerpo o bien puedan quedar retenidos en el interior de las células branquiales.

Las concentraciones de metales en tejido branquial se encuentran también influenciadas por la cantidad de moco que secreta dicho tejido (Handy y Eddy, 1991). El microambiente de la superficie branquial consiste en una membrana epitelial cubierta por una capa de mucosa. La superficie de las branquias se encontraría cargada negativamente y por lo tanto proveería de un potencial sitio para la interacción con los metales cargados positivamente (Amiard *et al.*, 2006). Se ha propuesto que la capa de mucus que poseen las branquias actúa como una barrera transitoria previniendo la acumulación de metales en los tejidos branquiales (Visnjic-Jeftic *et al.*, 2010). Pero, igualmente, el acomplejamiento de los elementos con el mucus, imposible de remover completamente de las lamelas antes de que el tejido sea preparado para el análisis de laboratorio, podría generar como consecuencia niveles elevados de metales en branquias.

En **branquias** se registró el mayor número de correlaciones positivas entre metales. Las asociaciones más significativas se produjeron entre **Fe con Mn, Ni y Cr**, **Mn con Ni y Cr**, y **Cr con Ni**, tanto en *M. furnieri* como en *O. argentinensis*. Por su parte, en *B. aurea*, *C. guatucupa* y *P. orbignyanus* se observaron algunas de las correlaciones antes mencionadas (e.g. **Fe con Mn** y con **Cr, Zn con Ni**). Así como se explicó en tejido hepático, puede mencionarse que las correlaciones encontradas en branquias también podrían deberse a que dichos metales tengan un origen similar.

Comparado con las concentraciones en hígado y branquias, los niveles de **metales en músculo** fueron los más bajos. Aún cuando el músculo generalmente posee menores concentraciones de metales, este es normalmente monitoreado por ser la sección de importancia para el consumo humano (Henry *et al.*, 2004; Marcovecchio *et al.*, 1991; Pourang, 1995). Se utiliza para verificar si sustancias potencialmente tóxicas como algunos metales se encuentran dentro de los límites recomendados para consumo humano según legislaciones/normas nacionales e internacionales.

Alcorlo *et al.* (2006) sugieren, al igual que otros autores, que el músculo no es tejido activo para la bioacumulación de metales. Sin embargo, el **Hg** tiene la capacidad de concentrarse tanto en **hígado** como **músculo** (Wei *et al.*, 2014), así es que las concentraciones de **Hg** mayoritarias fueron a nivel de **tejido hepático y muscular**. A nivel **muscular** se encontraron pocas **correlaciones**, todas positivas entre **Fe con Cr, Ni y Zn** y **Mn con Hg y Ni** en las especies *M. schmitti*, *P. orbignyanus* y *C. guatucupa*. Estas asociaciones son similares a las registradas para el tejido branquial, con la adición de la correlación de Hg.

En las concentraciones de **Pb** y el **Ni** no se pudieron estimar tendencias respecto al tejido o a la talla, posiblemente debido a la gran cantidad de valores por debajo del límite de detección del método registrados. Cuando se obtuvieron valores detectables para ambos metales, se concentraron a **nivel branquial**. Estos resultados son coincidentes con lo mencionado en otros estudios para el **Ni** (Rashed, 2001; Storelli *et al.*, 2006) y para el **Pb** (Erdoğan y Erbilir, 2007, Jaric *et al.*, 2011; Rashed, 2001, Storelli y Barone, 2013). Si bien **el Pb** es moderadamente dañino para los organismos marinos, en el agua de mar éste se encuentra generalmente acompañado o en forma de micropartículas y por lo tanto no suele estar biodisponible. Además, el Pb no suele transferirse eficientemente en la cadena trófica (Neff, 2002).

Concentraciones máximas de metales en músculo de peces para consumo

El **tejido muscular** no es un sitio activo para la transformación y acumulación de metales. Sin embargo, en ambientes acuáticos, el estudio de la concentración de metales en músculo de peces tiene una mayor importancia ya que se podrían exceder los límites permisibles para el consumo humano e implicar amenazas para la salud humana.

Se compararon así los niveles obtenidos de metales en músculo con los **límites máximos permisibles para consumo humano**. La **legislación argentina**, a través del Código Alimentario Argentino (**CAA**), establece el contenido máximo de tres de los metales estudiados por encima del cual el consumo humano no es permitido. A **nivel internacional** se compararon los datos con las concentraciones máximas permitidas según la Organización Mundial de la Salud (**OMS**) (FAO/WHO, 1989) y la Unión Europea (**UE**) (EU, 2001) (Tabla 4.25).

Debido a que existen algunos estudios previos de metales en músculo de las mismas especies ictícolas para el EBB, se compararon los datos del actual estudio con estos datos previos. También se realizaron las comparaciones con niveles de metales de las mismas especies ictícolas, o especies similares, capturadas en otros estuarios impactados antrópicamente (Tabla 4.26).

Tabla 4.25. Valores máximos permitidos según legislaciones nacionales e internacionales ($\mu\text{g/g}$). FAO: Food and Agricultural Organization; CAA: Código Alimentario Argentino; OMS: Organización Mundial de la Salud.

| | Cd | Cu | Fe | Hg | Pb | Zn |
|------------|------------|-----------|------------|------------|------------|-----------|
| FAO | 0,5 | 30 | 100 | 0,5 | 0,5 | 40 |
| CAA | 1 | | | 0,5 | 2 | |
| UE | 0,1 | 10 | | | 0,1 | |

CAPÍTULO 4 – EVALUACIÓN DE LA BIODISPONIBILIDAD DE METALES MEDIANTE EL USO DE ESPECIES ICTÍCOLAS

Tabla 4.26. Valores medios \pm desvíos estándar (rango de concentraciones) de metales en músculo de peces pertenecientes al EBB y a otros estuarios. n.d.: no detectado; *1: (Marcovecchio *et al.*, 1991); *2: (Marcovecchio *et al.*, 1988); *3: Bahía de Cienfuegos, Cuba (Gonzalez *et al.*, 1991); *4: Mar céltico, Bélgica (Domi *et al.*, 2005); *5: Laguna Langebaan, Sudáfrica (Bosch *et al.*, 2016); *6: Bahía de Samborombon, Argentina (Marcovecchio *et al.*, 2004).

| Especie | Cd | Cu | Cr | Fe | Hg | Mn | Pb | Zn |
|--|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| Estuario de Bahía Blanca | | | | | | | | |
| <i>Brevoortia áurea</i> (*2) | 0,030 \pm 0,01 | | | | 0,26 \pm 0,13 | | | 13 \pm 4,7 |
| <i>Micropogonias furnieri</i> (*2) | 0,34 \pm 0,25 | | | | 0,37 \pm 0,11 | | | 34 \pm 6,4 |
| <i>Cynoscion striatus</i> (*2) | 0,060 \pm 0,04 | | | | 0,41 \pm 0,12 | | | 24 \pm 1,7 |
| <i>Mustelus schmitti</i> (*1) | 0,14 \pm 0,50 (0-0,12) | | | | 0,77 \pm 0,36 (0,03-3,3) | | | 17 \pm 5,6 (0,44-34) |
| <i>Paralichtys brasiliensis</i> (*2) | 0,090 \pm 0,06 | | | | 0,85 \pm 0,18 | | | 27 \pm 4,8 |
| Otros estuarios con impacto antrópico | | | | | | | | |
| <i>Micropogonias furnieri</i> (*3) | | (<0,21-1,5) | | (2,3-41) | 0,080 (0,03-0,81) | (<0,27-1,2) | | 3,5 (2,4-5,5) |
| <i>Micropogonias furnieri</i> (*6) | n.d. | | | | 0,11 \pm 0,04 (0,03-0,19) | | | 20 \pm 4,9 (11-31) |
| <i>Mustelus asterias</i> (*4) | <0,17 | 0,4 \pm 0,4 (<0,19-1,1) | | 12 \pm 4,1 (8,2–20) | 2,2 \pm 0,5 (1,7–3,1) | | | 14 \pm 1,8 (12–17) |
| <i>Mustelus mustelus</i> (*5) | 0,04 \pm 0,02 (0,01- 0,09) | 0,31 \pm 0,08 (0,19-0,53) | 0,09 \pm 0,22 (0,02- 1,2) | 3,5 \pm 1,5 (2,2- 9,1) | 0,96 \pm 0,69 (0,17- 3,8) | 0,09 \pm 0,03 (0,06-0,20) | 0,04 \pm 0,06 (0,02- 0,32) | 4,4 \pm 0,41 (3,4- 5,2) |

Las concentraciones de **Cu**, **Hg**, **Pb** y **Zn** en **músculo** de las seis especies estudiadas en esta tesis fueron considerablemente inferiores a los niveles máximos permitidos por las leyes nacionales e internacionales. Las concentraciones actuales de **Hg** también fueron inferiores tanto a las anteriormente reportadas para el EBB como para las especies pertenecientes a otros estuarios. Los valores de **Pb** también tuvieron concentraciones inferiores respecto al tejido muscular de especies pertenecientes a otros estuarios con impacto antrópico. Por el contrario, los niveles de **Cu** y **Zn** registrados en la presente alcanzaron niveles similares a estos estuarios impactados.

Los metales **Cd** y **Fe** en músculo de especies del presente estudio registraron concentraciones, en algunos casos, superiores a los límites establecidos, específicamente en *M. furnieri*. Respecto de estos metales, al relacionarlos con datos previos del EBB, solo los niveles de **Cd** pueden compararse, siendo los actuales notablemente inferiores a los anteriormente registrados. Estas diferencias pueden deberse a los rangos de tallas usadas para dichos análisis. En la presente tesis el rango de tallas usado fue 10-45 Lt, mientras que en Marcovecchio *et al.* (1988) el rango fue 25,5-56 Lt.

Se compararon también las concentraciones de **Cd** y **Fe** en tejido muscular de las especies de esta tesis con resultados correspondientes a las mismas especies o similares, pero capturadas en otros ambientes acuáticos. Los niveles medios hallados para **Fe** en tejido muscular de especies del EBB fueron iguales o superiores en concentración, mientras que para **Cd** solo se observaron concentraciones medias inferiores en el presente estudio.

Evaluación de cocientes de riesgo objetivos

Los métodos de **evaluación de riesgos no cancerígenos de los metales en humanos** establecen una relación entre la dosis estimada de una sustancia potencialmente contaminante y la dosis de referencia por debajo de la cual no habrá ningún riesgo apreciable. Estos métodos se basan en el empleo del **cociente de riesgo objetivo (THQ, target hazard quotient)**, el cual asume un nivel de exposición por debajo del cual es poco probable que una población experimente efectos adversos en su salud. Estos cocientes evalúan siempre riesgos para la salud que son no cancerígenos. Un **THQ mayor a 1** significa una alta probabilidad de experimentar efectos adversos no

cancerígenos a largo plazo y, en general, si el **cociente es inferior a 1** los efectos adversos no son esperables que ocurran (Chien *et al.*, 2002).

El **THQ** se determinó con el método descrito por la EPA (US-EPA, 2000, Yi *et al.*, 2011) (**Ecuación 5**), asumiendo que la dosis ingerida es igual a la dosis absorbida de metal y que la cocción no tiene efectos en los posibles contaminantes (Islam *et al.*, 2015).

$$THQ : \frac{(EF \times ED \times FIR \times C)}{(RfD \times WAB \times TA)} \times 10^{-3} \quad \text{Ecuación 5}$$

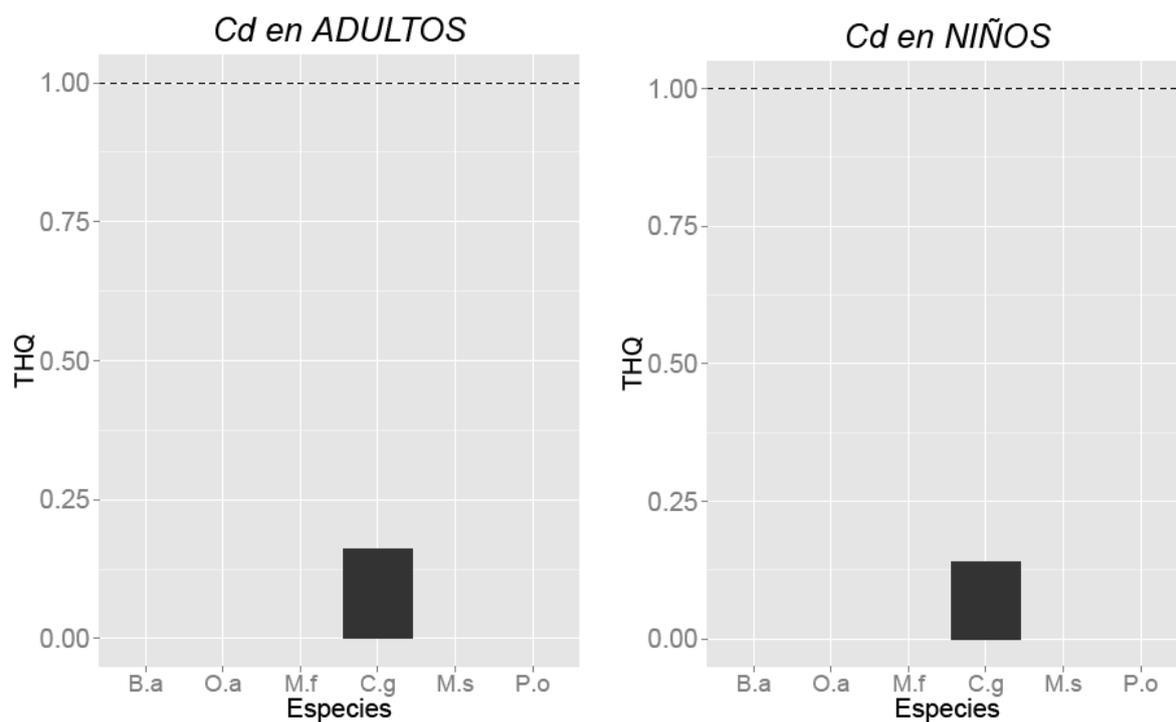
Donde **EF** es la frecuencia de la exposición al metal (365 días/año); **ED** es la duración de la exposición (70 años como promedio de vida); **FIR** es la tasa de ingestión de alimentos (g/día) (93 g/día para adulto y 50 g/día para niños); **C** es la concentración del metal en el tejido (µg/g); **RfD** es la dosis de referencia oral (mg/kg/día); **WAB** es el promedio de peso corporal (55,9 kg para adultos y 32,7 kg para niños); y **TA** es el tiempo de exposición promedio para los no carcinógenos (365 días/año, suponiendo 70 años).

De acuerdo a la ecuación anterior los **RfD** para los metales bajo estudio (**Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb y Zn**) sugeridos por US-EPA (US-EPA, 2011) son:

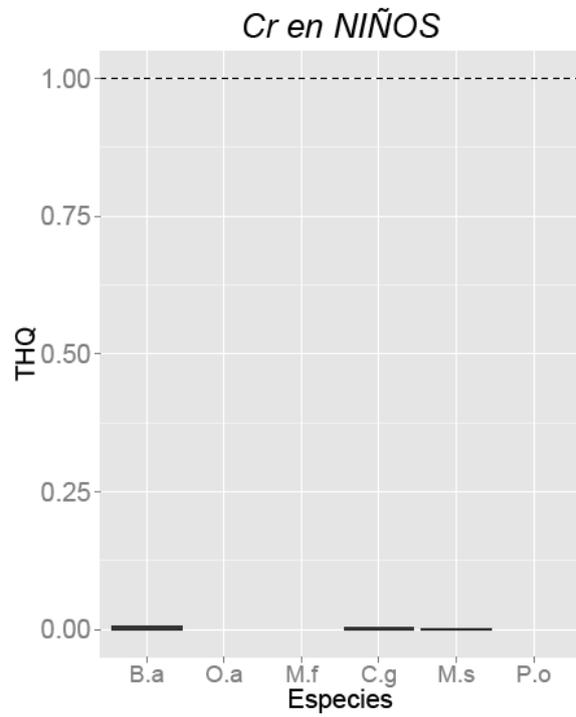
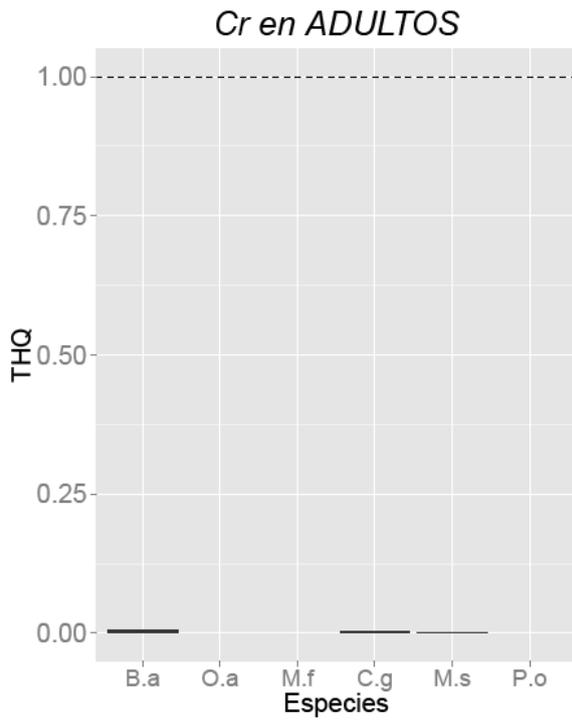
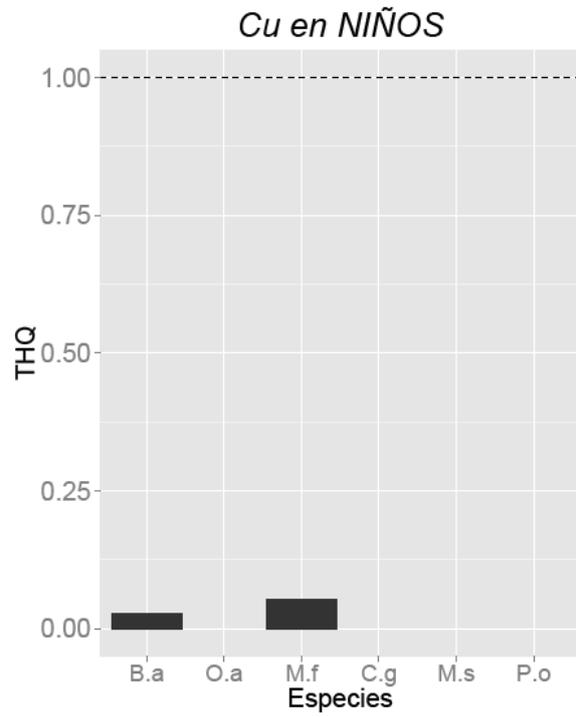
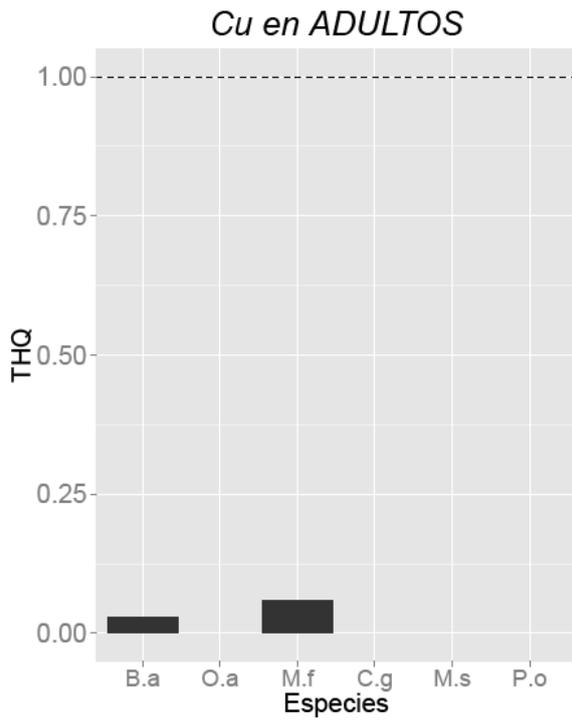
| | Cd | Cr | Cu | Fe | Hg | Mn | Ni | Pb | Zn |
|---------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| RfD (mg/Kg./d) | 0,0010 | 1,5 | 0,040 | 0,70 | 0,00016 | 0,14 | 0,040 | 0,0035 | 0,30 |

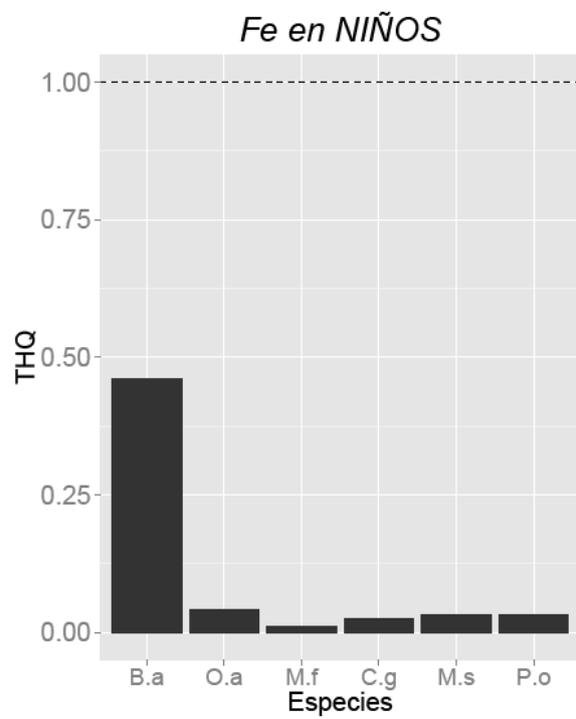
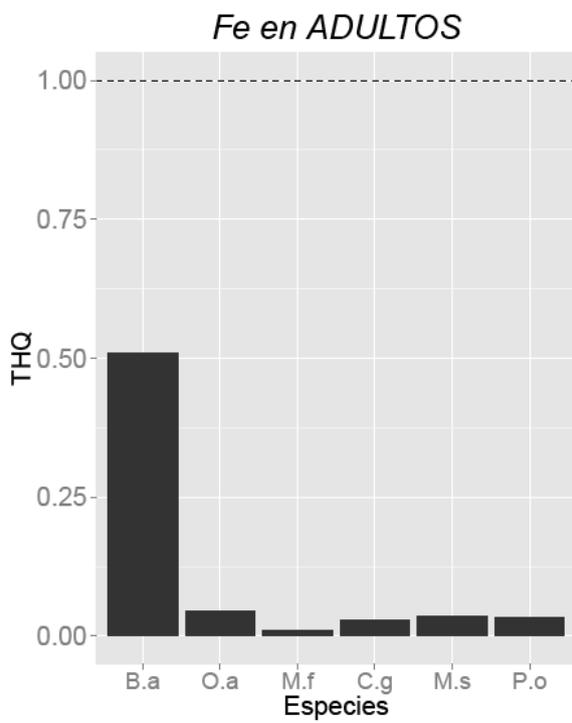
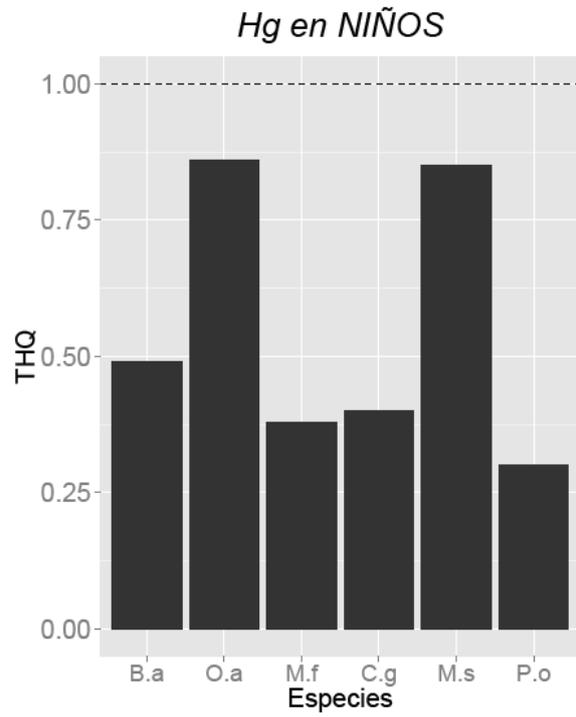
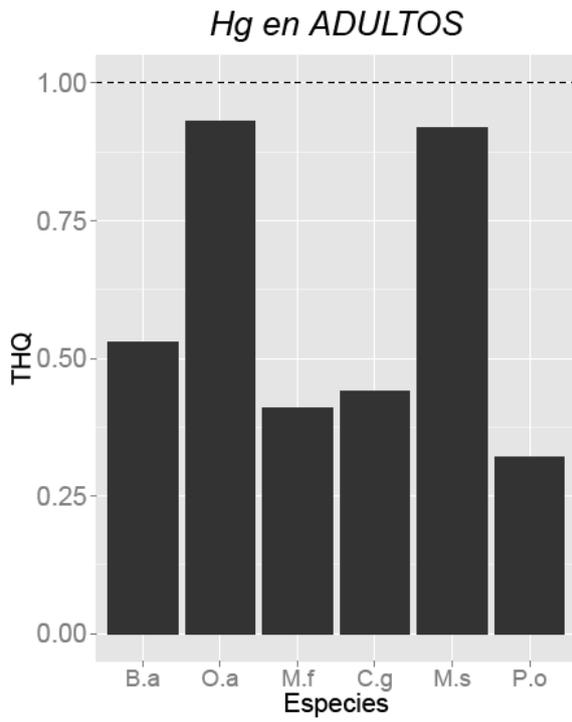
De acuerdo a los resultados (Figura 4.36), se puede observar que los **THQ** pertenecientes a los metales siguieron un orden descendiente: **Hg > Fe > Cd > Cu > Ni = Zn > Mn = Cr**, en promedio para las especies ictícolas. No se determinó el valor de **THQ** para **Pb** debido a que todos los valores en promedio de dicho metal en músculo fueron inferiores al LDM.

El valor de cada **THQ** en todos los casos fue inferior a 1, con **máximos valores** de **Hg** para *B. aurea*, *O. argentinensis* y *M. schmitti*, y de **Fe** exclusivamente para *B. aurea*. Estos resultados indicarían que se debe tener precaución con estos metales al momento de la evaluación de los posibles efectos no cancerígenos y se debe realizar un seguimiento más detallado de los mismos. **Cr, Ni, Zn y Mn** fueron, contrariamente, los exponentes con los niveles más bajos, indicando que la incorporación de estos únicos metales a través del consumo de pescado no representa un peligro considerable para la salud. Es importante destacar que los **cocientes de riesgo** indican una alta exposición a sustancias potencialmente tóxicas si se consume el alimento diariamente y por un período de tiempo prolongado, y por lo tanto el uso de los **THQ** debe analizarse con precaución (Petroczi y Naughton, 2009).

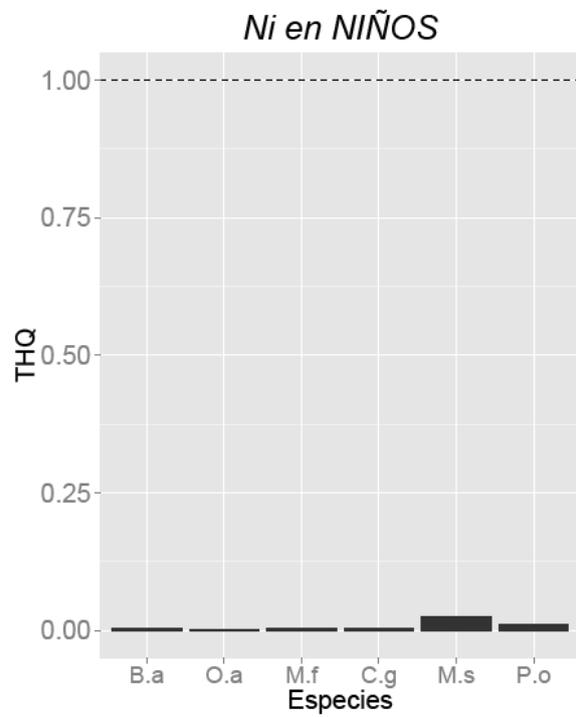
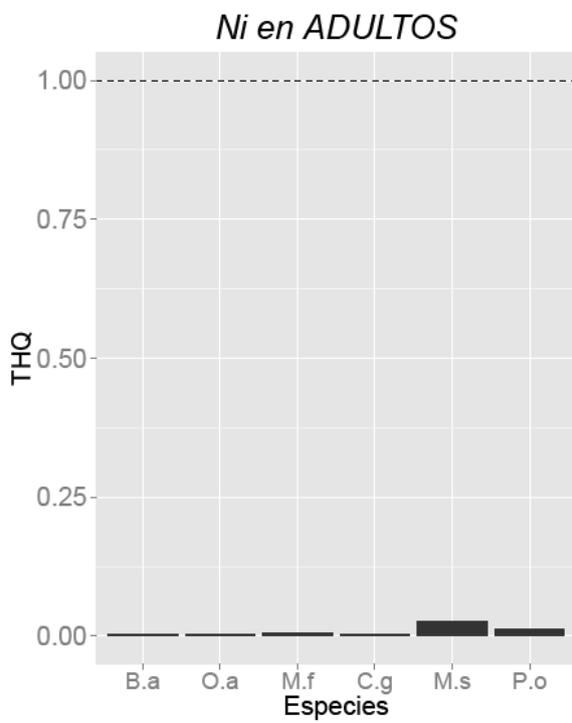
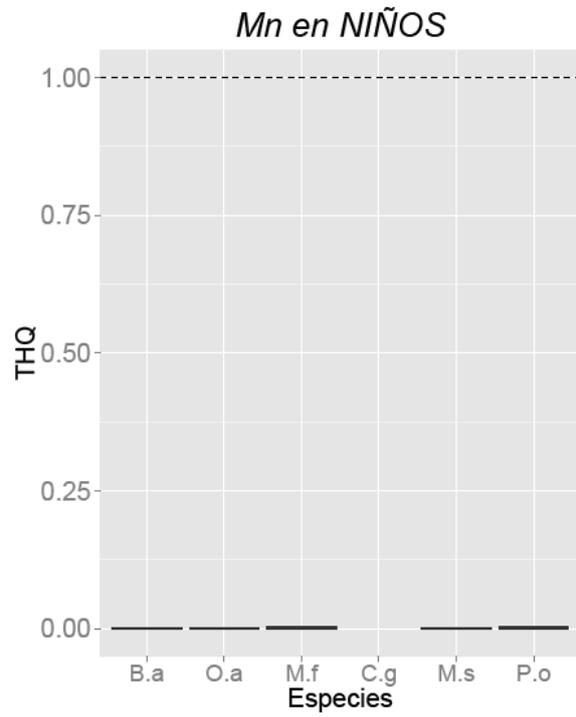
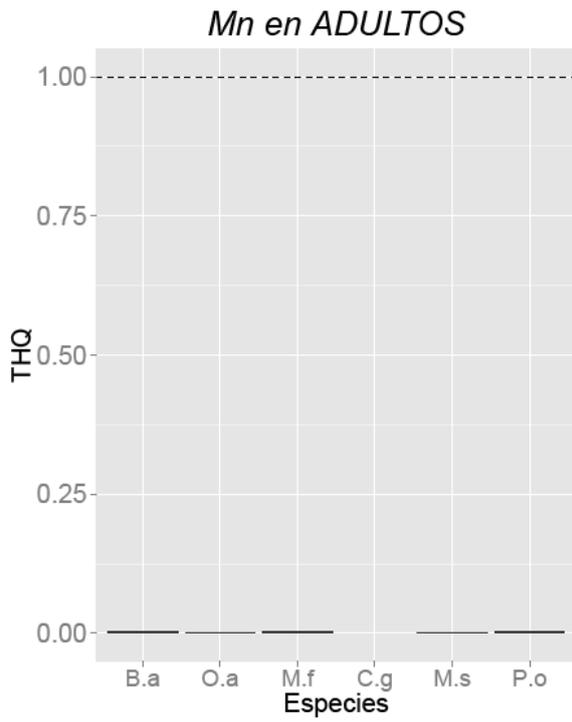


CAPÍTULO 4 – EVALUACIÓN DE LA BIODISPONIBILIDAD DE METALES MEDIANTE EL USO DE ESPECIES ICTÍCOLAS





CAPÍTULO 4 – EVALUACIÓN DE LA BIODISPONIBILIDAD DE METALES MEDIANTE EL USO DE ESPECIES ICTÍCOLAS



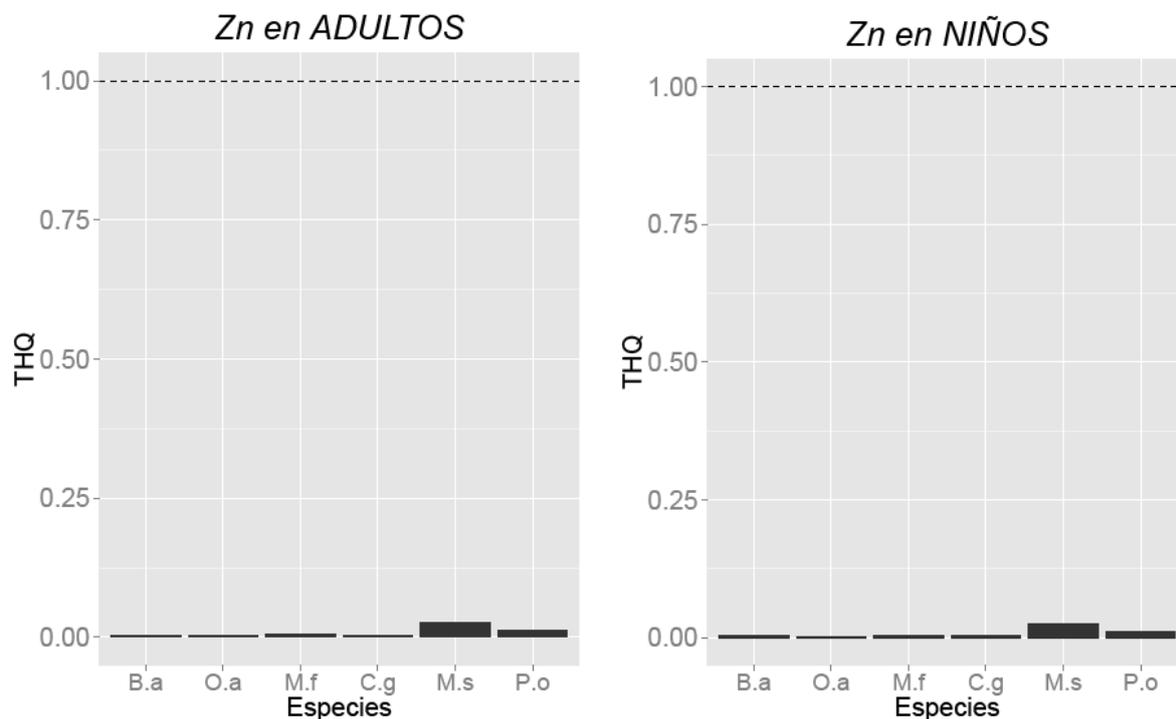


Figura 4.362. Gráficos de barra de los THQ correspondientes a las distintas especies ictícolas y según los distintos metales. Se grafican los THQ correspondientes a niños y adultos. Las líneas discontinuas indican el nivel de exposición máximo deseado. B.a.: *Brevoortia aurea*; O.a.: *Odontesthes argentinensis*; M.f.: *Micropogonias furnieri*; C.g.: *Cynoscion guatucupa*; M.s: *Mustelus schmitti*; P.o.: *Paralichthys orbignyanus*.

Evaluación de las relaciones entre matrices

Al relacionar las concentraciones de metales en los tejidos de peces con los valores de los mismos en la columna de agua existe un desconocimiento subyacente de la probable exposición histórica de estos organismos a los compuestos. Aún analizando muestras de tejido y agua recolectados en igual momento y lugar, las incertidumbres surgen debido a que las concentraciones de agua de esa fecha pueden no reflejar la concentraciones promedio de exposición a las cuales el organismo y los ítems presa resultaron expuestos en los días, semanas y meses previos a la toma de la muestra (De forest *et al.*, 2007).

Dicho esto, existen múltiples mecanismos potencialmente responsables de las variaciones en la bioconcentración de metales en los organismos, incluidos mecanismos de regulación activa, influencia de las concentraciones *background* naturales, cinéticas de incorporación saturables a elevadas concentraciones, entre otros. También, el organismo puede acumular el metal a un índice proporcional a la exposición acuática debido a la falta de estrategias de eliminación del metal (De forest *et al.*, 2007).

Según los datos recolectados, tanto el **Fe** como el **Zn** fueron los metales que se **bioconcentraron** desde la **fracción disuelta** para **los tres tejidos** y para todas las especies. Ambos dos son metales esenciales, por lo cual es probable que los peces incorporen activamente estos metales desde el medio circundante.

A partir de una publicación que recolectó datos de campo de diversas especies, se estimó un rango de FBC de entre 1.000–500.000 (McGeer *et al.*, 2003) que concuerda con el rango de datos obtenidos para los FBC de los peces en el EBB. Los mayores **factores de bioconcentración** hallados desde la fracción disuelta para la mayoría de los metales, incluido el **Fe**, y los máximos **FBC** para este metal, concuerdan con otras observaciones realizadas por otros estudios (Rashed, 2001; Salem *et al.*, 2014 y referencias en él). Los grandes factores de bioconcentración no necesariamente significan un mayor riesgo. Frecuentemente reflejan las condiciones naturales donde la exposición es baja tanto en dieta y como en el agua. En De forest *et al.* (2007) se propuso, por ejemplo, que los factores de bioconcentración son máximos (indicando riesgo) a baja concentraciones de exposición (y por lo tanto bajo potencial de toxicidad) mientras que estos factores son mínimos (no indicando riesgo) a altas concentraciones de exposición, en el cual la toxicidad es más probable.

Los **máximos valores de FBC** por metal para la transferencia desde la fracción disuelta, se observaron mayoritariamente en la especie *M. furnieri*. Esta bioconcentración diferencial podría deberse a la mayor capacidad de acumular metales desde el medio y a sus variaciones en alimentación.

A partir de los **FBC** calculados se observa que la **concentración de metales** es más importante en tejido **hepático y branquial** respecto al **muscular**, debido a que son tejidos metabólicamente activos que acumulan mayores niveles de metales tanto en la transferencia desde la fracción disuelta como desde el material particulado en suspensión (Dural *et al.*, 2007; Tekin-Özan, 2007). La excepción la cumple el **Hg**, el cual se acumuló indistintamente en los **tres tejidos**. Este metal tiene la capacidad de concentrarse además en **músculo** (Wei *et al.*, 2014), donde se retendría por más tiempo (Bonsignore *et al.*, 2013 y referencias en él).

CAPÍTULO 5

CONSIDERACIONES FINALES

Conclusiones generales

El **objetivo general** de esta tesis fue evaluar los niveles de varios metales en tejidos de **especies ictícolas del estuario de Bahía Blanca** y evaluar su utilidad como indicadores del potencial riesgo en el ambiente, así como para la salud humana. Para ello se estudió la concentración y distribución de Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb y Zn en branquias, hígado y músculo de seis especies ictícolas de importancia comercial para el estuario. Se estudió su distribución espacio-temporal en la fracciones disuelta y particulada de agua subsuperficial y se determinaron los parámetros fisicoquímicos que influyen en dicha distribución. Se evaluó también la potencial transferencia de metales desde los compartimientos abióticos hacia el biológico. En función de los resultados obtenidos se pudieron extraer las conclusiones que se detallan a continuación.

Los ejemplares adultos de *C. guatucupa* se destacaron como buenos bioindicadores de los niveles de Cu y Zn a nivel de tejido hepático y por su capacidad para concentrar en mayor medida estos metales respecto a los juveniles de igual especie. Por el contrario, los juveniles de *C. guatucupa* podrían ser indicadores de los niveles de Fe a nivel branquial y Hg a nivel muscular.

P. orbignyanus y *O. argentinensis* son especies importantes al evaluar los niveles de metales debido a que son residentes permanentes del estuario de Bahía Blanca. *O. argentinensis* podría tener una función bioacumuladora por mostrar correlaciones positivas del tejido hepático con Cd y Mn y del tejido muscular con Hg. *P. orbignyanus* registró niveles, en promedio, significativamente superiores de **Cu en branquias** cuando se evaluó el total de datos. Es importante destacar que *P. orbignyanus* registró además las **máximas concentraciones en promedios globales de Cr, Ni y Zn en branquias** aunque sin diferencias estadísticamente significativas, debido a que el tamaño muestral para esta especie fue chico y

probablemente influyó en la posibilidad de estimar su capacidad como organismo bioindicador

Los metales **Cd** y **Fe** en tejido muscular registraron algunas concentraciones por encima de los límites nacionales e internacionales establecidos para consumo humano, específicamente para la especie *Micropogonias furnieri*. A partir de comparaciones con datos correspondientes de las mismas especies o similares en ambientes acuáticos de otros estuarios con impacto antrópico, los niveles de **Cr** y **Fe** del Estuario de Bahía Blanca fueron iguales o superiores, mientras que el **Cd** tuvo solo valores inferiores.

La distribución de los metales **Cd**, **Cu** y **Zn** mayoritariamente hacia el **tejido hepático** estaría relacionada con el rol del tejido en el metabolismo de estos elementos. El **hígado** es de primordial importancia por tener un rol fundamental en el almacenamiento, redistribución, detoxificación y/o transformación de los metales. El patrón de acumulación de estos metales en tejido hepático podría basarse en la mayor tendencia del Cd, Cu, y Zn de reaccionar con grupos carboxílicos y aminos, nitrógeno o con el sulfuro del grupo mercapto de las metalotioneínas, proteínas de máxima expresión en hígado y con capacidad de ligar metales.

La distribución máxima hacia el **tejido branquial** de los metales **Cr**, **Mn** y **Fe** se puede explicar debido a que las **branquias** presentan un área superficial amplia que está continuamente en contacto con el medio externo. Estas se constituyen como el sitio de absorción desde la corriente de agua. Las concentraciones de **estos metales en branquias** estaría relacionada entonces con la **disponibilidad de los metales** en el medio acuático, en acuerdo con los datos obtenidos donde se indica que tanto los niveles de **Fe** como los de **Cr** en la fracción disuelta fueron los más altos en valor absoluto entre los metales evaluados.

Tanto el **Fe** como el **Zn** fueron los metales que se **bioconcentraron** desde la **fracción disuelta** y hacia **los tres tejidos** de todas las especies. Ambos dos son metales esenciales, por lo cual es probable que los peces incorporen activamente estos metales desde el medio circundante.

En el Estuario de Bahía Blanca, la **presencia y distribución de metales en agua subsuperficial (fracción disuelta y particulada)** se evaluó a partir de muestreos longitudinales de las zonas intermareales desde la zona interna hasta la zona media-externa del estuario. Estas áreas no demostraron **variabilidad espacial** con respecto a la distribución de los metales, registrando variaciones entre sitios solo en fechas específicas y sin diferencias estadísticamente significativas. Esto podría significar que las diferentes actividades humanas que se desarrollan en la zona de influencia ejercen la misma presión respecto al aporte de metales al estuario o bien que las diferencias no fueron detectadas como consecuencias de factores físicos (vientos, mareas). Estas fuerzas físicas tenderían a producir mezclas de las aguas para generar un sistema costero homogéneo. Aún así, es necesario destacar que los metales **Cd, Cr, Hg y Zn** en la fracción disuelta mostraron valores máximos y concentraciones medias superiores en Puerto Rosales, colocando a este sitio como el más vulnerado por estos metales. Los dos ambientes con mayores concentraciones medias de metales particulados fueron Termoeléctrica y Villa del Mar, encontrándose en esta última los valores máximos para **Cu, Hg y Zn**.

Los metales **Cu, Cr y Hg** de la **fracción disuelta** tuvieron registros con concentraciones puntuales por encima de los límites máximos permitidos para metales disueltos en sistemas estuarinos según organismos internacionales. Además, las concentraciones de **Cu y Mn** en la **fracción particulada**, de **Cr en la fracción disuelta** y de **Cd y Fe en ambas fracciones**, fueron superiores a los trabajos previos para el mismo sistema costero. Por lo tanto, las actividades antrópicas que se desarrollan en las inmediaciones del estuario, así como los ríos, arroyos y efluentes que descargan en el estuario deberían ser especialmente considerados ya que estarían actuando como una probable fuente de metales para el sistema estuarino. Además, la evaluación hecha en muestras tomadas de las zonas intermareales pone en relieve que las áreas de marismas y planicies de marea podrían constituir otra potencial fuente de metales o bien estar actuando como sumideros de aquello que llega a las áreas submareales. Es importante destacar que estos niveles pueden representar un riesgo para los compartimientos bióticos, en particular el **Cd** y el **Cr**.

Por lo tanto, considerando las hipótesis de trabajo planteadas, se puede afirmar que efectivamente algunas especies ictícolas que habitan el estuario de Bahía Blanca sirven como bioindicadores de los niveles de metales en el mismo. Además, se puede corroborar que los parámetros fisicoquímicos estudiados influyen en la distribución de los metales entre las fracciones disuelta y particulada condicionando la forma química en que estos se encuentran en el ecosistema estuarial y la potencialidad de influir a los compartimientos bióticos según su biodisponibilidad.

Futuras líneas de investigación

El trabajo realizado durante esta tesis no se puede considerar un punto y final. Como en todo trabajo extenso se han planteado nuevas preguntas y han surgido retos necesarios de abordar. Entre ellos se encuentran:

- Analizar de manera exhaustiva la **influencia de las tallas y la alimentación** en la acumulación de metales en peces.
- Trabajar de forma paralela a la obtención de ejemplares ictícolas con la toma de muestras, de manera regular y periódica, de **agua subsuperficial, sedimento y especies que integren el espectro trófico** de la o las especies estudiadas, teniendo en cuenta la importancia de cada una de ellas en la dieta.
- Estimar el **nivel trófico** de las especies ictícolas empleadas como bioindicadoras.
- Evaluar el rol del **agua intersticial** en la transferencia de metales hacia y desde el sedimento y biota en la remediación de ecosistemas estuarinos con perturbaciones antrópicas.
- Continuar con la evaluación de la metodología de **cloud point extraction** (CPE) para la pre-concentración y determinación de metales en agua estuarial y obtener así datos con una mejor reproducibilidad y rapidez.
- Analizar las **formas químicas de los metales** bajo estudio (especiación).
- Evaluar el impacto que tienen las **aguas subterráneas, aguas provenientes de ríos y arroyos, y de aquellas provenientes de desagües cloacales** que descargan en el estuario como potenciales fuentes de metales al mismo

Producción científica

Se enumeran a continuación los diversos trabajos científicos que surgieron a partir de la realización de la tesis y aquellos que surgieron a partir de proyectos de los directores de beca y/o de trabajos relacionados con el tema de tesis.

Publicaciones en revistas científicas

- Noelia S. La Colla, Vanesa L. Negrin, Jorge E. Marcovecchio, Sandra E. Botté. **2015**. DISSOLVED AND PARTICULATE METALS DYNAMICS IN A HUMAN IMPACTED ESTUARY FROM THE SW ATLANTIC. Estuarine, Coastal and Shelf Science 166, 45-55.
- Noelia S. La Colla, Claudia E. Domini, Jorge E. Marcovecchio, Sandra E. Botté. **2015**. LATEST APPROACHES ON GREEN CHEMISTRY PRECONCENTRATION METHODS FOR TRACE METAL DETERMINATION IN SEAWATER – A REVIEW. Journal of Environmental Management 151, 44-55.

Presentación de trabajos en reuniones científicas

- ♦ La Colla NS, Serra AV, García FE, Cuadrado D, Botté SE. *Dinámica de metales pesados en sedimento, agua y material particulado en suspensión de un estuario con impacto antrópico*. III Reunión Argentina de Geoquímica de Superficie (III RAGSU). Mar del Plata, 2-5 de Diciembre de **2014**.
- ♦ La Colla NS, Negrin VL, Labudia AC, Serra AV, García FE, Marcovecchio JE, Botté SE. *La importancia de los parámetros fisicoquímicos en la distribución actual de los metales pesados en fase disuelta y particulada en un estuario mesomareal del Atlántico Sudoccidental (Argentina)*. XV Congreso Latinoamericano de Ciencias del Mar-COLACMAR. Punta del Este, Uruguay. 27-31 de octubre de **2013**.
- ♦ La Colla NS, Botté SE, García FE, Marcovecchio JE. *Partición diferencial de mercurio en agua subsuperficial y material particulado en suspensión del estuario de Bahía Blanca*. VIII Jornadas Nacionales de Ciencias del Mar. Comodoro Rivadavia, 3-7 de Diciembre de **2012**.

- ◆ La Colla NS, Botté SE, García FE, Gutiérrez GS, Negrin VL, Marcovecchio JE. *Distribución diferencial de metales pesados en tejidos de peces del estuario de Bahía Blanca*. VIII Jornadas Nacionales de Ciencias del Mar. Comodoro Rivadavia, 3-7 de Diciembre de **2012**.
- ◆ La Colla NS, Domini CE, Marcovecchio JE, Botté SE. *Nuevas tendencias analíticas en el tratamiento de agua de mar*. II Reunión Argentina de Geoquímica de Superficie (II RAGSU). Bahía Blanca, 23-27 de Abril de **2012**.

Otros trabajos realizados en co-autoría de temas relacionados

- ◆ Publicación científica: **DISTRIBUTION, SOURCES AND POTENTIAL ECOTOXICOLOGICAL RISK OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SURFACE SEDIMENTS FROM BAHÍA BLANCA ESTUARY, ARGENTINA. 2015.** Archives of Environmental Contamination and Toxicology 69(2), 163-172.
- ◆ Capítulo de Libro: Fish and seafood. En: M. De La Guardia & S. Garrigues (Eds.). Handbook of Mineral Elements in Food, 2015, 621- 643.
- ◆ Presentaciones a congresos: **2** presentaciones al IV Simposio Argentino de Ictiología. Mar del Plata, 22-24 de Abril de 2015. **2** presentaciones al XV Congreso Latinoamericano de Ciencias del Mar-COLACMAR. Punta del Este, Uruguay. 27-31 de octubre de 2013. **2** presentaciones en las VIII Jornadas Nacionales de Ciencias del Mar. Comodoro Rivadavia, 3-7 de Diciembre de 2012. **1** presentación en el Coastal and Estuarine Research Federation Conference (CERF) 2012. Mar del Plata, 11-14 de noviembre de 2012.

REFERENCIAS

- Abdel-Baki, A.S., Dkhil, M.A., Al-Quraishy, S. (2013). Bioaccumulation of some heavy metals in tilapia fish relevant to their concentration in water and sediment of Wadi Hanifah, Saudi Arabia. *African Journal of Biotechnology* 10(13), 2541-2547.
- Acuña Plavan, A., Passadore C., Gimenez, L. (2010). Fish assemblage in a temperate estuary on the uruguayan coast: seasonal variation and environmental influence. *Brazilian Journal of Oceanography* 58(4), 299-314.
- Aizpún, J.E., Moreno, V.J., Gerpe, M.S., Miglioranza, K.S.B., Gonzalez, M., Ondarza, P. (2003). Plaguicidas organoclorados y metales pesados en la biota del Río de La plata y su Frente Marítimo. 1er informe de avance. Protección ambiental del Río de La Plata y su Frente Marítimo: prevención y control de la contaminación y preservación de habitats. Proyecto PNUD/GEF/RLA/99/G31. Acuerdo 082. 43 pp.
- Akan, J.C., Mohmoud, S., Yikala, B.S., Ogugbuaja, V.O. (2012). Bioaccumulation of some heavy metals in fish samples from River Benue in Vinikilang, Adamawa State, Nigeria. *American Journal of Analytical Chemistry* 3, 727-736
- Alcorlo, P., Otero, M., Crehuet, M., Baltanas, A., Montes, C. (2006). The use of the red swampcray fish (*Procambarus clarkii*, Girard) as indicator of the bioavailability of heavy metals in environmental monitoring in the river Guadiamar (SW, Spain). *Science of the Total Environment* 366, 380–390.
- Alquezar, R., Markich, J.S., Twining, J.R. (2007). Uptake and loss of dissolved ¹⁰⁹Cd and ⁷⁵Se in estuarine macroinvertebrates. *Chemosphere* 67, 1202–1210.
- Alvarado, N.E., Quesada, I., Hylland, K., Marigómez, I., Soto, M. (2006). Quantitative changes in metallothionein expression in target cell-types in the gills of turbot (*Scophthalmus maximus*) exposed to Cd, Cu, Zn and after a depuration treatment. *Aquatic Toxicology* 77(1), 64-77.
- Al-yousuf, M.H., El-Shahawi, M.S., Al-Ghais, S.M. (2000). Trace metals in liver, skin and muscle of *Lethrinus lentjan* fish species in relation to body length and sex. *Science of the Total Environment* 256(2), 87-94.
- 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.
- Amundsen, P.A., Staldvik, F.J., Lukin, A.A., Kashulin, N.A., Popova, O.A., Reshetnikov, Y.S. (1997). Heavy metal contamination in freshwater fish from the border region between Norway and Russia. *Science of the Total Environment* 201(3), 211-224.
- 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, Argentina, 244 pp.

- Andrade, S.J., Pucci, A.E., Marcovecchio, J.E. (2000). Cadmium concentrations in the Bahía Blanca Estuary (Argentina). Potential effects of dissolved cadmium on the diatom *Thalassiosira curviseriata*. *Oceanologia* 42 (4), 505-520.
- 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.
- APHA-AWWA-WPCF. (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater. En: Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Eaton, A.D. (Eds.), *20th ed. American Public Health Association*, Washington.
- Arias, A.H., Vazquez-Botello, A., Tombesi, N., Ponce-Vélez, G., Freije, H., Marcovecchio, J. (2010). Presence, distribution, and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Bahía Blanca estuary, Argentina. *Environmental Monitoring and Assessment* 160(1-4), 301-314.
- Atkinson, C.A., Jolley, D.F., Simpson, S.L. (2007). Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments. *Chemosphere* 69, 1428–1437.
- Azimi, S., Rocher, V., Muller, M., Moilleron, R., Thevenot, D.R. (2005). Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France). *Science of the Total Environment* 337(1), 223-239.
- Barwick, M., Maher, W. (2003). Biotransference and biomagnification of selenium, copper, cadmium, zinc, arsenic and lead in a temperate seagrass ecosystem from Lake Macquarie Estuary, NSW. Australia. *Marine Environmental Research* 56, 471-502.
- Beck, M.W., Heck Jr, K.L., Able, K.W., Childers, D.L., Eggleston, D.B., Gillanders, B.M., Weinstein, M.P. (2001). The identification, conservation, and management of estuarine and marine nurseries for fish and invertebrates: A better understanding of the habitats that serve as nurseries for marine species and the factors that create site-specific variability in nursery quality will improve conservation and management of these areas. *Bioscience* 51(8), 633-641.
- Beltrame, M.O., De Marco, S.G., Marcovecchio, J.E. (2009). Dissolved and particulate heavy metals distribution in coastal lagoons. A case study from Mar Chiquita Lagoon, Argentina. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 85(1), 45-56.
- Benedetti, M.F., Van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., Kinniburgh, D.G., Gooddy, D.C., Milne, C.J. (1996). Metal ion binding by natural organic matter: from the model to the field. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(14), 2503-2513.
- 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.

- Bergman, H.L., Dorward-King, E.J. (1997). Reassessment of Metals Criteria for Aquatic Life Protection SETAC Tech. Pub. Series. SETAC Press, Pensacola, USA.
- Blasina, G.E., Lopez Cazorla, A.C., Díaz de Astarloa, J.M. (2015). Possible predation by the striped weakfish *Cynoscion guatucupa* on estuary-associated fishes in an Argentinian coastal lagoon. *Marine Biology Research* 11(6), 613-623.
- Bobori, D.C., Economidis, P.S. (1996). The effect of size, sex and season on the accumulation of heavy metals in perch (*Perca fluviatilis* L., Pisces: Cyprinidae) in Lake Koronia (Macedonia, Greece). *Toxicological and Environmental Chemistry* 57(1-4), 103-121.
- Bonsignore, M., Manta, D.S., Oliveri, E., Sprovieri, M., Basilone, G., Bonanno, A., Falco, F., Traina, A., Mazzola, S. (2013). Mercury in fishes from Augusta Bay (southern Italy): Risk assessment and health implication. *Food and Chemical Toxicology* 56, 184-194.
- Borja, A., Franco, J., Valencia, V., Bald, J., Muxika, I., Belzunce, M.J., Solaun, O. (2004). Implementation of the European Water Framework Directive from the Basque country (Northern Spain): a methodological approach. *Marine Pollution Bulletin* 48, 209–218.
- Bosch, A.C., O'Neill, B., Sigge, G.O., Kerwath, S.E., Hoffman, L.C. (2016). Heavy metal accumulation and toxicity in smoothhound (*Mustelus mustelus*) shark from Langebaan Lagoon, South Africa. *Food chemistry* 190, 871-878.
- Botté, S.E. 2005. 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, Argentina, 290 pp.
- Botté, S.E., Freije, R.H., Marcovecchio, J.E. (2007). Dissolved Heavy Metal (Cd, Pb, Cr, Ni) Concentrations in Surface Water and Porewater from Bahía Blanca Estuary Tidal Flats. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 79, 415–421.
- Botté, S.E., Freije, R.H., Marcovecchio, J.E. (2010). Distribution of Several Heavy Metals in Tidal Flats Sediments within Bahía Blanca Estuary (Argentina). *Water Air Soil Pollution* 210, 371–388.
- 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. y Freije, H. (Eds.), *Procesos Químicos en Estuarios*, Bahía Blanca, 227-258.
- Botté, S.E., Negrin, V.L., Pratolongo, P., González Trilla, G. (2008). Salt-marshes: role within the Bahía Blanca Estuary. En: Neves, R., Baretta, J., Mateus, M. (Eds.), *Perspectives on integrated coastal zone management in South America*, Lisboa, 277-286.
- Breine, J.J., Maes, J., Quataert, P., Van den Bergh, E., Simoens, I., Van Thuyne, G., Belpaire, C. (2007). A fish-based assessment tool for the ecological quality of the brackish Schelde estuary in Flanders (Belgium). *Hydrobiologia* 575(1), 141-159.

- Bruland, K.W.J., Donat, R., Hutchins, D.A. (1991). Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters. *Limnology and Oceanography* 36, 1555- 1577.
- Bustamante, P., Bocher, P., Cheerel, Y., Miramand, P., Caurant, F. (2003). Distribution of trace elements in the tissues of benthic and pelagic fish from the Kerguelen Islands. *Science of the Total Environment* 313, 25-39.
- Campo de Ferreras, A., Capelli de Steffens, A., Diez, P. (2004). El clima del suroeste bonaerense. *Universidad Nacional del Sur*, Bahía Blanca, 99 pp.
- Campo, A.M., Aldalur, N.B., Zapperi, P.A., Ramos, L.M.B., Francisco, N. (2012). Efectos de viento fuerte sobre construcciones e infraestructura urbana en Ingeniero White, Argentina. *Anales de la Sociedad chilena de ciencias geograficas* 16(19), 26.
- Campuzano, F., Pierini, J.O., Leitão, P. (2008). Hydrodynamics and sediments in Bahía Blanca estuary. Data analysis and modelling. En: Neves, R., Baretta, J., Mateus, M. (Eds.), *Perspectives on Integrated Coastal Zone Management in South America*, Lisboa, 483-503.
- Canli, M., Atli, G. (2003). The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. *Environmental Pollution* 121(1), 129-136.
- Chiaromonte, G.E. (1998). Shark fisheries in Argentina. *Marine and Freshwater Research* 49 (7), 601-9.
- Chiaromonte, G.E., Pettovello, A.D. (2000). The biology of *Mustelus schmitti* in southern Patagonia, Argentina. *Journal of Fish Biology* 57(4), 930-942.
- Chien, L.C., Hung, T.C., Choang, K.Y., Yeh, C.Y., Meng, P.J., Shien, M.J., Han, B.C. (2002). Daily intake of TBT, Cu, Zn, Cd and As for fishermen in Taiwan. *Science of the Total Environment* 285, 177–185.
- Clearwater, S.J., Baskin, S.J., Wood, C.M., McDonald, D.G. (2000). Gastrointestinal uptake and distribution of copper in rainbow trout. *Journal of Experimental Biology* 203(16), 2455-2466.
- Çoğun, H.Y., Yüzereroğlu, T.A., Firat, Ö., Gök, G., Kargin, F. (2006). Metal concentrations in fish species from the northeast Mediterranean Sea. *Environmental Monitoring and Assessment* 121(1-3), 431-438.
- Colautti, D., Baigun, C., Cazorla, A.L., Llompert, F., Molina, J.M., Suquele, P., Calvo, S. (2010). Population biology and fishery characteristics of the smooth-hound *Mustelus schmitti* in Anegada Bay, Argentina. *Fisheries Research* 106(3), 351-357.
- Colbert, D., McManus, J. (2005). Importance of seasonal variability and coastal processes on estuarine manganese and barium cycling in a Pacific Northwest estuary. *Continental Shelf Research* 25, 1395–1414.
- Cole, S., Codling, I.D., Parr, W., Zabel, T. (1999). Guidelines for managing water quality impacts within UK European marine sites. En: Hailey, N. and Burn, A. (Eds.), *UK Marine SAC Project*, 449 pp.

- Cordo, H.D. (1986). Estudios biológicos sobre peces costeros con datos de campañas de investigación realizadas en 1981. III. La pescadilla de red (*Cynoscion striatus*). Publicación de la Comisión Técnica Mixta del Frente Marítimo 1.
- Cousseau, M.B., Díaz de Astarloa, J.M. (1993). El género *Brevoortia* en la costa atlántica sudamericana. *Frente Marítimo* 14, 49-57.
- Cousseau, M.B., Perrotta, R.G. (1998). Peces marinos de Argentina: biología, distribución, pesca. Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero, Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación, 163 pp.
- CTE (Comite Tecnico Ejecutivo). (2003). Programa integral de monitoreo Bahía Blanca. <http://www.bahiablanca.gov.ar/areas-de-gobierno/medio-ambiente/comite-tecnico-ejecutivo/>
- CTE (Comite Tecnico Ejecutivo). (2012). Programa integral de monitoreo Bahía Blanca. <http://www.bahiablanca.gov.ar/areas-de-gobierno/medio-ambiente/comite-tecnico-ejecutivo/>
- CTE (Comite Tecnico Ejecutivo). (2014). Programa integral de monitoreo Bahía Blanca. <http://www.bahiablanca.gov.ar/areas-de-gobierno/medio-ambiente/comite-tecnico-ejecutivo/>
- Cuadrado, D.G., Carmona, N.B., Bournod, C. (2011). Biostabilization of sediments by microbial mats in a temperate siliciclastic tidal flat, Bahía Blanca estuary (Argentina). *Sedimentary Geology* 237(1), 95-101.
- Cuadrado, D.G., Ginsberg, S.S., Gómez, E.A. (2004). Geomorfología. En: Piccolo, M.C., Hoffmeyer, M. (Eds.), *Ecosistema del Estuario de Bahía Blanca*, Instituto Argentino de Oceanografía, Bahía Blanca, 29-38.
- 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.
- De Forest, D.K., Brix, K.V., Adams, W.J. (2007). Assessing metal bioaccumulation in aquatic environments: the inverse relationship between bioaccumulation factors, trophic transfer factors and exposure concentration. *Aquatic Toxicology* 84(2), 236-246.
- De Marco, S.G., Botté, S.E., Marcovecchio, J.E. (2006). Mercury distribution in abiotic and biological compartments within several estuarine systems from Argentina: 1980–2005 period. *Chemosphere* 65(2), 213-223.
- Deb, S.C., Fukushima, T. (1999). Metals in aquatic ecosystems: mechanisms of uptake, accumulation and release-Ecotoxicological perspectives. *International Journal of Environmental Studies* 56(3), 385-417.
- Díaz de Astarloa, J., Munroe, T.A. (1998). Systematics, distribution and ecology of commercially important paralichthyid flounders occurring in Argentinean-Uruguayan waters (*Paralichthys*, *Paralichthyidae*): an overview. *Journal of Sea Research* 39(1), 1-9.

- Doig, L.E., Liber, K. (2007). Nickel speciation in the presence of different sources and fractions of dissolved organic matter. *Ecotoxicological Environmental Safety* 66, 169–177.
- Domi, N., Bouquegneau, J.M., Das, K. (2005). Feeding ecology of five commercial shark species of the Celtic Sea through stable isotope and trace metal analysis. *Marine Environmental Research* 60(5), 551-569.
- Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F.M.G. (2009). Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Science of the Total Environment* 407, 3972-3985.
- Duarte, B., Caçador, I. (2012). Particulate metal distribution in Tagus estuary (Portugal) during a flood episode. *Marine Pollution Bulletin* 64, 2109–2116.
- Duarte, B., Silva, G., Costa, J.L., Medeiros, J.P., Azeda, C., Sá, E., Metelo, I, Costa, M.J., Caçador, I. (2014). Heavy metal distribution and partitioning in the vicinity of the discharge areas of Lisbon drainage basins (Tagus Estuary, Portugal). *Journal of Sea Research* 93, 101-111
- Duffus, J.H. (2002). "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 74(5), 793-807.
- Dural, M., Göksu, M.Z.L., Özak, A.A. (2007). Investigation of heavy metal levels in economically important fish species captured from the Tuzla lagoon. *Food Chemistry* 102(1), 415-421.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M. (1990). *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*. John Wiley & Sons, 416 pp.
- Eisler R. (2010). Compendium of trace metals and marine biota 2. Amsterdam: Vertebrates, Elsevier, 602 pp.
- Elliott, M., Dewailly, F. (1995). The structure and components of European estuarine fish assemblages. *Netherlands Journal of Aquatic Ecology* 29, 397-417.
- El-Moselhy, K.M., Othman, A.I., El-Azem, H.A., El-Metwally, M.E.A. (2014). Bioaccumulation of heavy metals in some tissues of fish in the Red Sea, Egypt. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences* 1(2), 97-105.
- Emerson, S., Kalthorn, S., Jacobs, L., Tebo, B.M., Nealson, K.H., Rosson, R.A. (1982). Environmental oxidation rate of manganese (II): bacterial catalysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46(6), 1073-1079.
- Engle, D.W., Brouwer, M. (1989). Metallothionein and metallothionein-like proteins: physiological importance. *Advances in Comparative Environmental Physiology* 5, 54-75.
- Erdoğan, O., Erbilir, F. (2007). Heavy metal and trace elements in various fish samples from Sir Dam Lake, Kahramanmaraş, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment* 130, 373–379.
- EU. (2001). Commission Regulation as regards heavy metals, Directive, 2001/22/EC, No: 466.

- Evans, D.W., Dodoo, D.K., Hanson, P.J. (1993). Trace element concentrations in fish livers: implications of variations with fish size in pollution monitoring. *Marine Pollution Bulletin* 26(6), 329-334.
- Fabré, N.N. (1992). Análisis de la distribución y dinámica poblacional de lenguados de la Provincia de Buenos Aires (Pisces, Bothidae). Tesis doctoral, Universidad Nacional de Mar del Plata, Argentina, 266 pp.
- Fabré, N.N., Díaz de Astarloa, J.M. (1996). Pleuronectiformes de importancia comercial del Atlántico Sudoccidental, entre los 34° 30'y 55° S. Distribución y consideraciones sobre su pesca. *Revista de investigación y desarrollo pesquero* 10, 45-55.
- 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.
- FAO/WHO. (1989). Evaluation of certain food additives and the contaminants mercury, lead and cadmium, WHO Technical Report, Series No. 505.
- Farag, A.M., Stansbury, M.A., Bergman, H.L., Hogstrand, C., MacConnell, E. (1995). The physiological impairment of free-ranging brown trout exposed to metals in the Clark Fork River, Montana. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 52(9), 2038-2050.
- Federal Register. (1984). Definition and procedure for determination of the method detection limit, EPA, 40 CFR Part 136, Appendix B, Revision 1.11, 198–199.
- Fernandes, C., Fontainhas-Fernandes, A., Peixotoc, F., Salgado, M.A. (2007). Bioaccumulation of heavy metals in *Liza saliens* from the Esmoriz–Paramos coastal lagoon, Portugal. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 66, 426–431.
- 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.
- Ferrer, L., Andrade, S., Asteasuain, R., Marcovecchio, J. (2006). Acute toxicities of four metals on the early life stages of the crab *Chasmagnathus granulata* from Bahía Blanca estuary, Argentina. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 65, 209–217.

- Ferrer, L., Andrade, S., Contardi, E., Asteasuain, R., Marcovecchio, J. (2003). Copper and zinc concentrations in Bahía Blanca Estuary (Argentina), and their acute lethal effects on larvae of the crab *Chasmagnathus granulata*. *Chemical Speciation and Bioavailability* 15(1), 7-14.
- Ferrer, L., Contardi, E., Andrade, S., Asteasuain, R., Pucci, A.E., Marcovecchio, J.E. (2000). Environmental cadmium and lead concentrations in the Bahía Blanca Estuary (Argentina): potential toxic effects of Cd and Pb on crab larvae. *Oceanologia* 43, 493-504.
- Figueres, G.J., Martin, Meybeck, M. (1978). Iron behaviour in the Zaire estuary. Netherlands. *Journal of Sea Research* 12, 329-337.
- Flammarion P., Devaux A., Nehls S., Migeon B., Noury P., Garric J. (2002). Multibiomarker responses in fish from the Moselle River (France). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 51, 145-53.
- Franco, A., Elliott, M., Franzoi, P., Torricelli, P. (2008). Life strategies of fishes in European estuaries: the functional guild approach. *Marine Ecology Progress Series* 354, 219-228.
- Freije R.H., Marcovecchio, J.E. (2004). Oceanografía química. En: Piccolo, M.C., Hoffmeyer, M. (Eds), *Ecosistema del Estuario de Bahía Blanca, Bahía Blanca, Argentina*, 69-78.
- Freije, R.H., Spetter, C.V., Marcovecchio, J.E., Popovich, C.A., Botté, S.E., Negrín, V.L., Arias, A., Delucchi F., Asteasuain, R.O. (2008). Water chemistry and nutrients of the Bahía Blanca Estuary. En: Neves, R., Baretta, J., Mateus, M. (Eds.), *Perspectives on integrated coastal zone management in South America*, Lisboa, 241-254.
- Fu, J., Tang, X.L., Zhang, P., Balzer, W. (2013). Estuarine modification of dissolved and particulate trace metals in major rivers of East-Hainan, China. *Continental Shelf Research* 57, 59-72.
- Gaiero, D.M., Probst, J.L., Depetris, P.J., Bidart, S.M., Leleyter, L. (2003). Iron and other transition metals in Patagonian riverborne and windborne materials: geochemical control and transport to the southern South Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (19), 3603-3623.
- Gaiero, D.M., Depetris, P.J., Probst, J.L., Bidart, S.M., Leleyter, L. (2004). The signature of river-and wind-borne materials exported from Patagonia to the southern latitudes: a view from REEs and implications for paleoclimatic interpretations. *Earth and Planetary Science Letters* 219(3), 357-376.
- García, M.L. (1987). Contribución al conocimiento sistemático y biológico de los Atherinidae del Mar Argentino. Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Argentina, 200 pp.
- García, M.L., Jaureguizar, A.J., Protogino, L.C. (2010). From fresh water to the slope: fish community ecology in the Río de la Plata and the sea beyond. *Latin American Journal of Aquatic Research* 38(1), 81-94.

- Garnier-Laplace, J., Adam, C., Lathuilière, T., Baudin, J., Clabaut, M. (2000). A simplefish physiological model for radioecologists exemplified for ^{54}Mn direct transfer and rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss* W). *Journal of Environmental Radioactivity* 49, 35–53.
- Gavriil, A.M, Angelidis, M.O. (2005). Metal and organic carbon distribution in water column of a shallow enclosed Bay at the Aegean Sea Archipelago: Kalloni Bay, island of Lesbos, Greece. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 64, 200-210.
- George, S.G. (1982) Subcellular accumulation and detoxification of metals in aquatic animals. En W.B. Vernberg, A. Calabresa, F.P. Thurnberg, F.J. Vernberg, *Physiological mechanisms of marine pollutant toxicity*. New York : Academic Press, 3-55.
- Gerringa, L.J.A., de Baar, H.J.W., Nolting, R.F., Paucot, H. (2001). The influence of salinity on the solubility of Zn and Cd sulphides in the Scheldt estuary. *Journal of Sea Research* 46, 201-211.
- Ginsberg, S.S., Perillo, G.M. (1990). Channel bank recession in the Bahía Blanca estuary, Argentina. *Journal of Coastal Research*, 999-1009.
- González, H., Ramírez, M., Ablanedo, N. (1991). Heavy metals in fish (*Micropogonias furnieri*) from Cienfuegos Bay, Cuba. *Marine Pollution Bulletin* 22(9), 469-471.
- Gorur, F.K., Keser, R., Akcay, N., Dizman, S. (2012). Radioactivity and heavy metal concentrations of some commercial fish species consumed in the Black Sea Region of Turkey. *Chemosphere* 87, 356-361.
- Grecco, L.E., Gómez, E.A., Botté, S.E., Marcos, Á.O., Marcovecchio, J.E., Cuadrado, D.G. (2011). Natural and anthropogenic heavy metals in estuarine cohesive sediments: geochemistry and bioavailability. *Ocean Dynamics* 61(2-3), 285-293.
- Green, N.W., Knutzen, J. (2003). Organohalogenes and metals in marine fish and mussels and some relationships to biological variables at reference localities in Norway. *Marine Pollution Bulletin* 46, 362–377.
- Guéguen, C., Dominik, J. (2003). Partitioning of trace metals between particulate, colloidal and truly dissolved fractions in a polluted river: the Upper Vistula River (Poland). *Applied Geochemistry* 18(3), 457-470.
- Guinder, V.A., Popovich, C.A., Perillo, G.M. (2009). Particulate suspended matter concentrations in the Bahía Blanca Estuary, Argentina: implication for the development of phytoplankton blooms. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 85(1), 157-165.
- 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.

- Handy, R., Eddy, F. (1991). Effects of inorganic cations on Na⁺ adsorption to the gill and body-surface of rainbow-trout, *Oncorhynchus Mykiss*, in dilute-solutions. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science* 48, 1829–1837.
- Harmelin-Vivien, M., Cossa, D., Crochet, S., Banaru, D., Letourneur, Y., Mellon-Duval, C. (2009). Difference of mercury bioaccumulation in red mullets from the north-western Mediterranean and Black seas. *Marine Pollution Bulletin* 58, 679-685.
- Harrison, T.D., Whitfield, A.K. (2006). Application of a multimetric fish index to assess the environmental condition of South African estuaries. *Estuaries and Coasts* 29, 1108–1120.
- Has-Schön, E., Bogut, I., Vuković, R., Galović, D., Bogut, A., Horvatić, J. (2015). Distribution and age-related bioaccumulation of lead (Pb), mercury (Hg), cadmium (Cd), and arsenic (As) in tissues of common carp (*Cyprinus carpio*) and European catfish (*Sylurus glanis*) from the Buško Blato reservoir (Bosnia and Herzegovina). *Chemosphere* 135, 289-296.
- 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.
- Hatje, V., Payne, T.E., Hill, D.M., McOrist, G., Birch, G.F., Szymczak, R. (2003). Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading. *Environment International* 29(5), 619-629.
- Hempel, M., Botté, S.E., Negrin, V.L., Chiarello, M.N., Marcovecchio, J.E. (2008). The role of the smooth cordgrass *Spartina alterniflora* and associated sediments in the heavy metal biogeochemical cycle within Bahía Blanca estuary salt marshes. *Journal of Soils and Sediments* 8(5), 289-297.
- Henry, F., Amara, R., Courcot, L., Lacouture, D., Bertho, M.L. (2004). Heavy metals in four fish species from the French coast of the Eastern English Channel and Southern Bight of the North Sea. *Environment International* 30(5), 675-683.
- Hens, M., Merckx, R. (2002). The role of colloidal particles in the speciation and analysis of “dissolved” phosphorus. *Water Research* 36(6), 1483-1492.
- Hodson, M.E. (2004). Heavy metals-geochemical bogey men?. *Environmental Pollution* 129(3), 341-343.
- Hozbor, N.M., García de la Rosa, S.B. (2000). Alimentación de juveniles de corvina rubia *Micropogonias furnieri* en la laguna costera de Mar Chiquita (Buenos Aires, Argentina). *Frente Marítimo* 18, 59–70.
- INTA (Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria). 2012. Informe agropecuario mensual. WWW page, <http://inta.gob.ar/>.

- Iribarne, O., Martinetto, P., Schwindt, E., Botto, F., Bortolus, A., Borboroglu, P.G. (2003). Evidences of habitat displacement between two common soft-bottom SW Atlantic intertidal crabs. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 296(2), 167-182.
- Isacch, J., Costa, C., Rodriguez-Gallego, L., Conde, D., Escapa, M., Gagliardini, D., Iribarne, O. (2006). Distribution of salt marsh plant communities associated with environmental factors along a latitudinal gradient on the south-west Atlantic coast. *Journal of Biogeography* 33, 888–900.
- Islam, M.S., Ahmed, M.K., Habibullah-Al-Mamun, M., Masunaga, S. (2015). Assessment of trace metals in fish species of urban rivers in Bangladesh and health implications. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 39(1), 347-357.
- Jarić, I., Višnjić-Jeftić, Ž., Cvijanović, G., Gačić, Z., Jovanović, L., Skorić, S., Lenhardt, M. (2011). Determination of differential heavy metal and trace element accumulation in liver, gills, intestine and muscle of sterlet (*Acipenser ruthenus*) from the Danube River in Serbia by ICP-OES. *Microchemical Journal* 98(1), 77-81.
- Je, C.H., Hayes, D.F., Kim, K. (2007). Simulation of resuspended sediments resulting from dredging operations by a numerical flocculent transport model. *Chemosphere* 70(2), 187–195.
- Jensen, D.L., Christensen, T.H. (1999). Colloidal and dissolved metals in leachates from four Danish landfills. *Water Research* 33(9), 2139-2147.
- Jiann, K.T., Wen, L.S., Gong, G.C. (2009). Distribution and Behaviors of Cd, Cu, and Ni in the East China Sea Surface Water off the Changjiang Estuary. *Terrestrial Atmospheric and Oceanic Sciences* 20 (2), 433-443.
- Jonas, P.J.C., Millward, G.E. (2010). Metals and nutrients in the Severn Estuary and Bristol Channel: Contemporary inputs and distributions. *Marine Pollution Bulletin* 61, 52–67.
- Jones, R.F., Baltz, D.M., Allen, R.L. (2002). Patterns of resource use by fishes and macroinvertebrates in Barataria Bay, Louisiana. *Marine Ecology Progress Series* 237, 271–289.
- Jones, R.P., Clarke, J.U. (2005). Analytical chemistry detection limits and the evaluation of dredged sediment. ERDC/TN EEDP-04-36, U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS.
- Karadede, H., Oymak, S.A., Ünlü, E. (2004). Heavy metals in mullet, *Liza abu*, and cat-fish, *Silurus triostegus*, from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), Turkey. *Environmental International* 30, 183–188.
- Karadede-Akin, H., Unlu, E. (2007). Heavy metal concentrations in water, sediment fish and some benthic organisms from Tigris Rwer, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment* 131, 323-337.

- Khaled, A. (2004). Seasonal determination of some heavy metals in muscle tissues of *Siganus rivulatus* and *Sargus sargus* fish from El-Mex Bay and Eastern Harbor, Alexandria, Egypt. *Egyptian Journal of Aquatic Biology and Fisheries* 8(1), 65-81.
- Klaverkamp, J.E., Mc Donald, W.A., Duncan, D.A., Wagenann, R.. (1984). Metallothionein and acclimation to heavy metals in fish, a review. En: Cairns, V. W., P. V. Hodson, J. O. Nriagu (Eds.) *Contaminant effects on fisheries*. Wiley, New York, 99-113.
- Kremling, K., Streu, P. (2001). The behaviour of dissolved Cd, Co, Zn, and Pb in North Atlantic near-surface waters (30° N/60° W–60° N/2° W). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 48(12), 2541-2567.
- Kuma, K., Nishioka, J., Matsunaga, K. (1996). Controls on iron (III) hydroxide solubility in seawater: the influence of pH and natural organic chelators. *Limnology and Oceanography* 41(3), 396-407.
- Labudia, A.C., La Colla, N.S., Serra, A.V., Gutierrez, G., Freije, R. H., Marcovecchio, J.E., Botté, S.E. (2015). Análisis preliminares de la concentración de metales pesados en tejidos de *Cynoscion guatucupa* y *Micropogonias furnieri*, en la zona de Monte Hermoso, Pcia. Buenos Aires, Argentina. En: Resúmenes del *IV Simposio Argentino de Ictiología*, Mar del Plata, Argentina, 22-25 de Abril.
- Landing, W.M., Bruland, K.W. (1980). Manganese in the north Pacific. *Earth and Planetary Science Letters* 49(1), 45-56.
- Landing, W.M., Bruland, K.W. (1987). The contrasting biogeochemistry of iron and manganese in the Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51(1), 29-43.
- Lankford, T.E., Targett, T.E. (1994). Suitability of estuarine nursery zones for juvenile weakfish (*Cynoscion regalis*): effects of temperature and salinity on feeding, growth and survival. *Marine Biology* 119, 611–620.
- Lantzy, R.J., Mackenzie, F.T. (1979). Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43(4), 511-525.
- Laslett, R.E., Balls, P.W. (1995). The behaviour of dissolved Mn, Ni and Zn in the Forth an industrialised, partially mixed estuary. *Marine Chemistry* 48(3), 311-328.
- Lim, W.Y., Aris, A.Z., Zakaria, M.P. (2012). Spatial variability of metals in surface water and sediment in the Langat River and geochemical factors that influence their water-sediment interactions. *The Scientific World Journal*, <http://dx.doi.org/10.1100/2012/652150>.
- Limbozzi, F., Leitão, T.E. (2008). Characterization of Bahía Blanca main existing pressures and their effects on the state indicators for surface and groundwater quality. En: Neves, R., Baretta, J., Mateus, M. (Eds.), *Perspectives on integrated coastal zone management in South America*, Lisboa, 315-331.

- Lopez Cazorla, A. (1985). Edad, crecimiento y comportamiento migratorio de *Brevoortia aurea* (Agassiz, 1829)(Osteichthyes, Clupeidae) de Bahía Blanca (Argentina). *Investigación Pesquera* 49, 297-313.
- Lopez Cazorla, A. (1987). Contribución al conocimiento de la ictiofauna marina del área de Bahía Blanca. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Argentina, 247 pp.
- Lopez Cazorla, A. (1996). The food of *Cynoscion striatus* (Cuvier) (Pisces: Sciaenidae) in the Bahía Blanca area, Argentina. *Fisheries Research* 28, 371–379.
- Lopez Cazorla, A. (1997). Análisis de la evolución de las capturas de pescadilla (*Cynoscion striatus* (Cuvier) (Pisces: Sciaenidae)) durante el período 1991-1995. En: Resúmenes del VII Congreso Latinoamericano de Ciencias del Mar (VII Colacmar), San Pablo, Brasil, 22–26 de septiembre.
- Lopez Cazorla, A. (2000). Age structure of the population of weakfish *Cynoscion guatucupa* (Cuvier) in the Bahía Blanca waters, Argentina. *Fisheries Research* 46, 279–286.
- Lopez Cazorla, A. (2004). Peces. En: Piccolo, C.M. y Hoffmeyer, M.S. (Eds.). Ecosistema del estuario de Bahía Blanca, Bahía Blanca, Argentina, 191–201.
- Lopez Cazorla, A. (2005). On the age and growth of flounder *Paralichthys orbignyanus* (Jenyns, 1842) in Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Hydrobiologia* 537(1-3), 81-87.
- Lopez Cazorla, A., Forte, S. (2005). Food and feeding habits of flounder *Paralichthys orbignyanus* (Jenyns, 1842) in Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Hydrobiologia* 549(1), 251-257.
- Luoma, S.N., Rainbow, P.S. (2005). Why is metal bioaccumulation so variable? Biodynamics as a unifying concept. *Environmental Science and Technology* 39, 1921–1931.
- Macchi, G.J., Acha, E.M. (1998). Aspectos reproductivos de las principales especies de peces en la Zona Común de Pesca Argentino-Uruguaya y en El Rincón. Noviembre, 1994. *INIDEP informe técnico* 21, 67-89.
- Macchi, G.J., Acha, E.M. (2000). Spawning frequency and batch fecundity of Brazilian menhaden, *Brevoortia aurea*, in the Rio de la Plata estuary off Argentina and Uruguay. *Fishery Bulletin-national Oceanic and Atmospheric Administration* 98(2), 283-289.
- Madrid, L. (2010). “Heavy metals”: Reminding a long-standing and sometimes forgotten controversy. *Geoderma* 155(1), 128-129.
- Marcovecchio, J. E., Moreno, V. J. (1993). Cadmium, zinc and total mercury levels in the tissues of several fish species from La Plata river estuary, Argentina. *Environmental Monitoring and Assessment* 25(2), 119-130.

- Marcovecchio, J.E., Botté, S., Delucchi, F., Arias, A., Fernández Severini, M., De Marco, S., Tombesi, N., Andrade, S., Ferrer, L., Freije R.H. (2008). Pollution Processes in Bahía Blanca Estuarine Environment. En: Neves, R., Baretta, J., Mateus, M. (Eds.), *Perspectives on Integrated Coastal Zone Management in South America*, Lisboa, 303–316.
- 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.
- Marcovecchio, J.E., Botté, S.E., Freije, R.H. (2007). Heavy metals, major metals, trace elements. En: Mollet, L.M.L. & De Gelder, L.S.P. (Eds.), *Handbook of water analysis 2*, 275-311.
- Marcovecchio, J.E., Ferrer, L. (2005). Distribution and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Bahía Blanca estuary, Argentina. *Journal of Coastal Research* 21 (4), 826-834.
- Marcovecchio, J.E., Freije, R.H. (2004). Efectos de la intervención antrópica sobre sistemas marinos costeros: El estuario de Bahía Blanca. *Anales de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales* 56, 115–132.
- Marcovecchio, J.E., Moreno, V.J., Pérez, A. (1986). Biomagnification of total mercury in Bahía Blanca estuary shark. *Marine Pollution Bulletin* 17(6), 276-278.
- Marcovecchio, J.E., Moreno, V.J., Perez, A. (1988a). Determination of heavy metal concentrations in biota of Bahía Blanca, Argentina. *Science of the Total Environment* 75(2), 181-190.
- Marcovecchio, J.E., Moreno, V.J., Perez, A. (1988b). The sole, *Paralichthys sp.*, as an indicator species for heavy metal pollution in the Bahía Blanca estuary, Argentina. *Science of the Total Environment* 75(2), 191-199.
- Marcovecchio, J.E., Moreno, V.J., Pérez, A. (1991). Metal accumulation in tissues of sharks from the Bahía Blanca estuary, Argentina. *Marine Environmental Research* 31(4), 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(1), 65-73.
- Marr, J.C.A., Bergman, H.L., Lipton, J., Hogstrand, C. (1995). Differences in relative sensitivity of naive and metals-acclimated brown and rainbow trout exposed to metals representative of the Clark Fork River, Montana. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 52, 2016–2030.
- Martinetto, P., Iribarne, O., Palomo G. (2005). Effect of fish predation on intertidal benthic fauna is modified by crab bioturbation. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 318, 71–84.
- Martínez, M.L., Intralawan, A., Vázquez, G., Pérez-Maqueo, O., Sutton, P., Landgrave, R. (2007). The coasts of our world: Ecological, economic and social importance. *Ecological Economics* 63, 254-272.

- Martino, M., Turner, A., Nimmo, M. (2004). Distribution, speciation and particle-water interactions of nickel in the Mersey Estuary, UK. *Marine Chemistry* 88(3), 161-177.
- Mateus, M., Baretta, J.W., Neves, R. (2008). The continuous challenge of managing estuarine ecosystems. En: Neves, R., Baretta, J., Mateus, M. (Eds.), *Perspectives on integrated coastal zone management in South America*, Lisboa, 15-28.
- McGeer, J.C., Brix, K.V., Skeaff, J.M., DeForest, D.K., Brigham, S.I., Adams, W.J., Green, A. (2003). Inverse relationship between bioconcentration factor and exposure concentration for metals: implications for hazard assessment of metals in the aquatic environment. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22(5), 1017-1037.
- Mendil, D., Uluozlu, O.D. (2007). Determination of trace metals in sediment and fivefish species from lakes in Tokat, Turkey. *Food Chemistry* 101, 739-745.
- Menezes, N.A., Figueiredo, J.L. (1980). Manual de Peixes Marinhos do Sudeste do Brasil. IV-Teleostei (3). Museu de Zoologia da Universidade de Sao Paulo, Sao Paulo, 96 pp,
- Menni, R.C., Cousseau, M.B., Gosztonyi, A.R. (1986). On the biology of coastal sharks of the Province of Buenos Aires, Argentina. *Anales de la Sociedad Científica Argentina* 213, 3-26.
- Merciai, R., Guasch, H., Kumar, A., Sabater, S. (2014). Trace metal concentration and fish size: variation among fish species in a Mediterranean river. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 107,154-163.
- Michaelis, H., Fock, H., Grotjahn, M., Post, D. (1992). The status of the intertidal zoobenthic brackish water species in estuaries of the German bight. *Netherlands Journal of Sea Research* 30, 201-207.
- Minami, T., Tanaka, M. (1992). Life history cycles in flatfish from the northwestern Pacific, with particular reference to their early life histories. *Netherlands Journal of Sea Research* 29 (1-3), 35-48.
- Moffett, J.W. (1997). The importance of microbial Mn oxidation in the upper ocean: A comparison of the Sargasso Sea and equatorial Pacific. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 44(8), 1277-1291.
- Mohammadi, M., Sary, A.A., Khodadadi, M. (2011). Determination of heavy metals in two barbs, *Barbus grypus* and *Barbus xanthopterus* in Karoon and Dez Rivers, Khoozestan, Iran. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 87(2), 158-162.
- Moiseenko, T.I., Kudryavtseva, L.P., Gashkina, N.A. (2005). Assessment of the geochemical background and anthropogenic load by bioaccumulation of microelements in fish. *Water Resources* 32, 640-652.
- Moyle, P.B., Cech, JR.J.J. (2004). Evolution. En : Moyle, P.B., Cech, JR.J.J. (Eds.), *Fishes. An introduction to ichthyology*. 5th edition. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 193-211.

- Moresco, A., Bemvenuti, M.D.A. (2006). Biología reproductiva do peixe-rei *Odontesthes argentinensis* (Valenciennes)(Atherinopsidae) da região marinha costeira do sul do Brasil. *Revista Brasileira de Zoologia* 23(4), 1168-1174.
- Munksgaard, N.C., Parry, D.L. (2001). Trace metals, arsenic and lead isotopes in dissolved and particulate phases of North Australian coastal and estuarine seawater. *Marine Chemistry* 75, 165–184.
- Nakayama, E., Kuwamoto, T., Tokoro, H., Fujinaga, T. (1981). Chemical speciation of chromium in sea water: Part 3. The determination of chromium species. *Analytica Chimica Acta* 131, 247-254.
- Neff, J.M. (2002). Bioaccumulation in Marine Organisms. Elsevier, Oxford, 452 pp.
- 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.
- Nollet, L.M., De Gelder, L.S. (Eds.). (2000). *Handbook of water analysis*. CRC press.
- Nussey, G., Van Vuren, J.H.J., Du Preez, H.H. (2000). Bioaccumulation of chromium, manganese, nickel and lead in the tissues of the moggel, *Labeo umbratus* (Cyprinidae), from Witbank Dam, Mpumalanga. *Water Sa-Pretoria* 26(2), 269-284.
- Olivier, S., Bastida, R., Torti, M.R. (1968). Resultados de las campañas oceanográficas Mar del Plata I–V. *Boletín del Institute de Biología Marina* 16: 1–85.
- Oronsaye, J.A.O. (1989). Histological changes in the kidneys and gills of *Gasterosteus aculeatus* (L) exposed to cadmium. *Ecotoxicological Environmental Safety* 17, 279-290.
- Oursel, B., Garnier, C., Pairaud, I., Omanovic, D., Durrieu, G., Syakti, A.D., Le Poupon, C., Thouvenin, B., Lucas, Y. (2014). Behaviour and fate of urban particles in coastal waters: Settling rate, size distribution and metals contamination characterization. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 138, 14-26.
- Owens, R.E., Balls, P.W., Price, N.B. (1996). Physicochemical Processes and their Effects on the Composition of Suspended Particulate Material in Estuaries: Implications for Monitoring and Modelling. *Marine Pollution Bulletin* 34, 51-60.
- Pan, J., Bournod, C.N., Pizani, N.V., Cuadrado, D.G., Carmona, N.B. (2013). Characterization of microbial mats from a siliciclastic tidal flat (Bahía Blanca estuary, Argentina). *Geomicrobiology Journal* 30(8), 665-674.
- Parkpain, P., Sreesai, S., Delaune, R.D. (2000). Bioavailability of heavy metals in sewage sludge-amended Thai soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 122(1-2), 163-182.

- Peakall, D., Burger, J. (2003). Methodologies for assessing exposure to metals: speciation, bioavailability of metals, and ecological host factors. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56 (1), 110-121.
- Pereira, P., De Pablo, H., Vale, C., Pacheco, M. (2010). Combined use of environmental data and biomarkers in fish (*Liza aurata*) inhabiting a eutrophic and metal-contaminated coastal system—Gills reflect environmental contamination. *Marine Environmental Research* 69(2), 53-62.
- Perillo, G.M.E. (1995). An introduction. En: Perillo G.M.E. (Ed.), *Geomorphology and Sedimentology of Estuaries. Development in Sedimentology* 53, Elsevier Science, Amsterdam, 1-16.
- Perillo, G.M.E., Piccolo, M.C. (1991). Tidal response in the Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Journal of Coastal Research* 7, 437-449.
- Perillo, G.M.E., Piccolo, M.C. (1999). Geomorphological and physical characteristics of the Bahía Blanca Estuary, Argentina. En: Perillo, G.M.E., Piccolo, M.C., Pino-Quiriva, M. (Eds.), *Estuaries of South America. Their geomorphology and dynamics*, Berlin, 195–216.
- Perillo, G.M.E., Piccolo, M.C., Parodi, E., Freije, R.H. (2001). The Bahía Blanca Estuary, Argentina. En: *Coastal Marine Ecosystems of Latin America*. Berlin Heidelberg, 205-217.
- Perkins, E.J., Griffin, B., Hobbs, M., Gollon, J., Wolford, L., Schlenk, D. (1997). Sexual differences in mortality and sublethal stress in channel catfish following a 10 week exposure to copper sulfate. *Aquatic Toxicology* 37(4), 327-339.
- Petroczi, A., Naughton, D. (2009). Mercury, cadmium and lead contamination in seafood: A comparative study to evaluate the usefulness of Target Hazard Quotients. *Food and Chemical Toxicology* 47(2), 298-302.
- 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*, Lisboa, 231–239.
- 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*, Lisboa, 219-229.
- Ploetz, D.M., Fitts, B.E., Rice, T.M. (2007). Differential accumulation of heavy metals in muscle and liver of a marine fish, (King Mackerel, *Scomberomorus cavalla* Cuvier) from the Northern Gulf of Mexico, USA. *Bulletin of environmental contamination and toxicology* 78(2), 134-137.
- Pourang, N. (1995). Heavy metal bioaccumulation in different tissues of two fish species with regards to their feeding habits and trophic levels. *Environmental Monitoring and Assessment* 35(3), 207-219.
- Pourang, N., Tanabe, S., Rezvani, S., Dennis, J.H. (2005). Trace elements accumulation in edible tissues of five sturgeon species from the Caspian Sea. *Environmental Monitoring and Assessment* 100 (1-3), 89-108.

- Pratolongo, P.D., Kirby, J.R., Plater, A., Brinson, M.M. (2009). Temperate coastal wetlands: morphology, sediment processes, and plant communities. En: Perillo, G.M.E., Wolanski, E., Cahoon, D.R., Brinson, M.M. (Eds.), *Coastal Wetlands: an Integrated Ecosystem Approach* 975, 89-118.
- Pratolongo, P.D., Perillo, G.M., Piccolo, M.C. (2010). Combined effects of waves and plants on a mud deposition event at a mudflat-saltmarsh edge in the Bahía Blanca estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 87(2), 207-212.
- Pucci, A.E., Freije, R.H., Astesuain, R., O., Zavatti, J.R., Sericano, J.L. (1980). Evaluación de la contaminación de las aguas y sedimentos de la Bahía Blanca. *CONTRIB. CIENT. I.A.D.O.*, 56, 69 pp.
- Qiu, Y.W., Lin, D., Liu, J.Q., Zeng, E.Y. (2011). Bioaccumulation of trace metals in farmed fish from South China and potential risk assessment. *Ecotoxicology Environmental Safety* 74(3), 284-293.
- Rajotte, J., Pyle, G., Couture, P. (2003). Indicators of chronic metal stress in wild yellow perch from metal-contaminated environments. En: *Conference Presentations, Mining and Environment, 28th Annual Meeting*, 67-89.
- Rao, L.M., Padmaja, G. (2000). Bioaccumulation of heavy metals in *M. cyprinoids* from the harbor waters of Visakhapatnam. *Bulletin of Pure and Applied Science* 19(2), 77-85.
- Rashed, M.N. (2001). Monitoring of environmental heavy metals in fish from Nasser Lake. *Environmental International* 27, 27-33.
- Reynders, H., Bervoets, L., Gelders, M., De Coen, W.M., Blust, R. (2008). Accumulation and effects of metals in caged carp and resident roach along a metal pollution gradient. *Science of the Total Environment* 391, 82-95.
- Ruilian, Y., Xing, Y., Yuanhui, Z., Gongren, H., Xianglin, T. (2008). Heavy metal pollution in intertidal sediments from Quanzhou Bay, China. *Journal of Environmental Sciences* 20, 664-669.
- Sadiq, M. (1992). Toxic metal chemistry in marine environments. New Yor, Marcel Dekker, 390 pp.
- Sainz, A., Grande, J.A., De la Torre, M.L. (2004). Characterisation of heavy metal discharge into the Ria of Huelva. *Environment International* 30, 557- 566.
- Salem, Z.B., Laffray, X., Ashour, A., Ayadi, H., Aleya, L. (2014). Metal accumulation and distribution in the organs of Reeds and Cattails in a constructed treatment wetland (Etueffont, France). *Ecological Engineering* 64, 1-17.
- Salomons, W., Förstner, U. (1984). Metals in the hydrocycle, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 349 pp.
- Sanchez, F., Mari, N., Lasta, C., Giangioffe, A. (1991). Alimentación de corvina rubia *Micropogonias furnieri* en la zona de Samborombón. *Frente Marítimo* 8, 43-50.

- 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.
- Sardiña, P., Lopez Cazorla, A. (2005). Feeding habits of the juvenile striped weakfish, *Cynoscion guatucupa* Cuvier 1830, in Bahía Blanca estuary (Argentina): seasonal and ontogenetic changes. *Hydrobiologia* 532, 23–38.
- Sarnthein, M., Thiede, J., Pflaumann, U., Erlenkeuser, H., Fütterer, D., Koopmann, B., Seibold, E. (1982). Atmospheric and oceanic circulation patterns off Northwest Africa during the past 25 million years. In *Geology of the Northwest African Continental Margin*, 545-604.
- Schwindt, A.R., Fournie, J.W., Landers, D.H., Schreck, C.B., Kent, M.L. (2008). Mercury concentrations in salmonids from Western US National Parks and relationships with age and macrophage aggregates. *Environmental Science and Technology* 42, 1365-1370.
- Scott, G.R., Sloman, K.A. (2004). The effects of environmental pollutants on complex fish behaviour: integrating behavioural and physiological indicators of toxicity. *Aquatic toxicology* 68(4), 369-392.
- Shah, S.L., Altindag, A. (2005). Effects of Heavy Metals Accumulation on the 96-h LC50 Values in Tench Tinca L., 1758. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences* 29, 139-144
- Shinn, C., Daub, F., Grenouillet, G., Guenard, G., Lek, S. (2009). Temporal variation of heavy metal contamination in fish of the river lot in southern france. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72, 1957–1965.
- 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.
- Simonetti, P., Botté, S.E., Fiori, S.M., Marcovecchio, J.E. (2012). Heavy-metal concentrations in soft tissues of the burrowing crab *Neohelice granulata* in Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 62(2), 243-253.
- Simonetti, P., Botté, S.E., Fiori, S.M., Marcovecchio, J.E. (2013). Burrowing Crab (*Neohelice granulata*) as a Potential Bioindicator of Heavy Metals in the Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 64(1), 110-118.
- Slaveykova V.I, Wilkinson, K.J. (2005). Predicting the Bioavailability of Metals and Metal Complexes: Critical Review of the Biotic Ligand Model. *Environmental Chemistry* 2, 9–24.
- Squadrone, S., Prearo, M., Brizio, P., Gavinelli, S., Pellegrino, M., Scanzio, T., Abete, M.C. (2013). Heavy metals distribution in muscle, liver, kidney and gill of European catfish (*Silurus glanis*) from Italian Rivers. *Chemosphere* 90(2), 358-365.

- Staudinger, M.D. (2011). Species- and size-specific variability of mercury concentrations in four commercially important finfish and their prey from the northwest Atlantic. *Marine Pollution Bulletin* 62(4), 732-740.
- Storelli, M.M., Barone, G. (2013). Toxic metals (Hg, Pb, and Cd) in commercially important demersal fish from Mediterranean Sea: contamination levels and dietary exposure assessment. *Journal of Food Science* 78(2), T362-T366.
- Storelli, M.M., Barone, G., Piscitelli, G., Marcotrigiano, G.O. (2007). Mercury in fish: concentration vs. fish size and estimates of mercury intake. *Food Additives and Contaminants* 24(12), 1353-1357.
- Storelli, M.M., Barone, G., Storelli, A., Marcotrigiano, G.O. (2006). Trace metals in tissues of Mugilids (*Mugil auratus*, *Mugil capito*, and *Mugil labrosus*) from the Mediterranean Sea. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 77, 43–50.
- Streitemberger, M.E., Baldini, M.D. (2010). Deterioro de un área recreacional por efectos del volcado de líquidos cloacales. *Revista Argentina de Microbiología* 42, 307-310.
- Stumm, W., Morgan, J.J. (1996). *Aquatic Chemistry Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York. 1022 pp.
- Sunda, W.G., Huntsman, S.A. (1994). Photoreduction of manganese oxides in seawater. *Marine Chemistry* 46(1), 133-152.
- Tam, N.F.Y., Wong, Y.S. (1999). Mangrove soils in removing pollutants from municipal wastewater of different salinities. *Journal of Environmental Quality* 28, 556–564.
- Tang, D., Warnken, K.W., Santschi, P.H. (2002). Distribution and partitioning of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in Galveston Bay waters. *Marine Chemistry* 78, 29– 45.
- Tawari-Fufeyin, P., Ekaye, S.A. (2007). Fish species diversity as indicator of pollution in Ikpoba river, Benin City, Nigeria. *Reviews in Fish Biology and Fisheries* 17(1), 21-30.
- Tekin-Özan, S. (2007). Determination of heavy metal levels in water, sediment and tissues of tench (*Tinca tinca* L., 1758) from Beyşehir Lake (Turkey). *Environmental Monitoring and Assessment* 145, 295–302.
- Thoney, D. (1993). Community ecology of the parasites of adult spot, *Leiostomus xanthurus*, and Atlantic croaker, *Micropogonias undulatus* (Sciaenidae) in the Cape Hatteras region. *Journal of Fish Biology* 43, 781–804.
- Tkatcheva, V., Hyvärinen, H., Kukkonen, J., Ryzhkov, L.P., Holopainen, I.J. (2004). Toxic effects of mining effluents on fish gills in a subarctic lake system in NW Russia. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 57, 278–289.
- Tombesi, N.B., Pistonesi, M.F., Freije, R.H. (2000). Physico-chemical characterisation and quality improvement evaluation of primary treated municipal waste water in the City of Bahía Blanca (Argentina). *Ecology Environment and Conservation* 6, 147-151.

- Tyson, R.V., Pearson, T.H. (1991). Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. *Geological Society*, London, Special Publications 58, 1-24.
- US-EPA (United States Environmental Protection Agency). (1991). Technical Support Document For Water Quality-based Toxics Control (EPA/505/2-90-001). Washington,DC.
- US-EPA. (2000). Guidance for assessing chemical contaminant. Data for Use in Fish Advisories. Fish sampling and analysis, 3rd ed. Washington DC: Office of Water. [EPA 823-R-95-007].
- US-EPA (United States Environmental Protection Agency). (2011). Risk-based Concentration Table. Region 3, Philadelphia, PA. <<http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/index.htm>>.
- Uysal, K., Emre, Y., Kose, E. (2008). The determination of heavy metal accumulation ratios in muscle, skin and gills of some migratory fish species by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) in Beymelek Lagoon (Antalya/Turkey). *Microchemical Journal* 90, 67–70.
- 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.
- Valiñas, M.S., Molina, L.M., Addino, M., Montemayor, D.I., Acha, E.M., Iribarne, O.O. (2012). Biotic and environmental factors affect Southwest Atlantic saltmarsh use by juvenile fishes. *Journal of Sea Research* 68, 49-56.
- Vasconcelos, R.P., Reis-Santos, P., Costa, M.J., Cabral, H.N. (2011). Connectivity between estuaries and marine environment; integrating metrics to assess estuarine nursery function. *Ecological Indicators* 11, 1123–1133.
- Vicente-Martorell, J.J., Galindo-Riaño, M.D., García-Vargas, M., Granado-Castro, M.D. (2009). Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary. *Journal of Hazardous Materials* 162, 823–836.
- Visnjic-Jeftic, Z., Jaric, I., Jovanovic, L., Skoric, S., Smederevac-Lalic, M., Nikcevic, M., Lenhardt, M. (2010). Heavy metal and trace element accumulation in muscle, liver and gills of the Pontic shad (*Alosa immaculata* Bennet 1835) from the Danube River (Serbia). *Microchemical journal* 95(2), 341-344.
- Waeles, M., Riso, R.D., Le Corre, P. (2007). Distribution and seasonal changes of lead in an estuarine system affected by agricultural practices: The Penze estuary, NW France. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 74, 570-578.
- Wang, F., Chen, J.S. (2000). Relation of sediment characteristics to trace metal concentration: a statistical study. *Water Research* 34, 694–698.
- Wang, W.X. (2012). Biodynamic understanding of mercury accumulation in marine and freshwater fish. *Advances in Environmental Research* 1(1), 15-35.
- Wang, Z-L., Liu, C.Q. (2003). Distribution and partition behavior of heavy metals between dissolved and acid-soluble fractions along a salinity gradient in the Changjiang Estuary, eastern China. *Chemical Geology* 202, 383–396.

- Wei, Y., Zhang, J., Zhang, D., Tu, T., Luo, L. (2014). Metal concentrations in various fish organs of different fish species from Poyang Lake, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 104, 182-188.
- Wells, M.L., Mayer, L.M. (1991). Variations in the chemical lability of iron in estuarine, coastal and shelf waters and its implications for phytoplankton. *Marine Chemistry* 32(2), 195-210.
- Whitfield, A.K., Elliott, M., (2002). Fishes as indicators of environmental and ecological changes within estuaries: a review of progress and some suggestions for the future. *Journal of Fish Biology* 61, 229–250.
- Wickham, H. (2009). *ggplot2: elegant graphics for data analysis*. Springer Science & Business Media.
- Wright, D.A. (1995). Trace metal and major ion interactions in aquatic animals. *Marine Pollution Bulletin* 31(1), 8-18.
- Yi, Y., Yang, Z., Zhang, S. (2011). Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessments of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin. *Environmental Pollution* 159, 2575-2585.
- Yi, Y.J., Wang, Z.Y., Zhang, K., Yu, G.A. (2008). Sediment pollution and its effect on fish through food chain in the Yangtze River. *International Journal of Sediment Research* 23, 338-347.
- Yilmaz, A.B., Sangun, M.K., Yaghoglu, D., Turan, C. (2010). Metals (major, essential to non-essential) composition of the different tissues of three demersal fish species from Iskenderun Bay, Turkey. *Food Chemistry* 123, 410–415.
- Zhou, J.L., Liu, Y.P., Abrahams, P.W. (2003). Trace metal behaviour in the conwy estuary, north wales. *Chemosphere* 51, 429–440.
- Zwolsman, J.J.G., Van Eck, G.T.M. (1999). Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary, southwest Netherlands. *Marine Chemistry* 66 (1-2), 91-111.