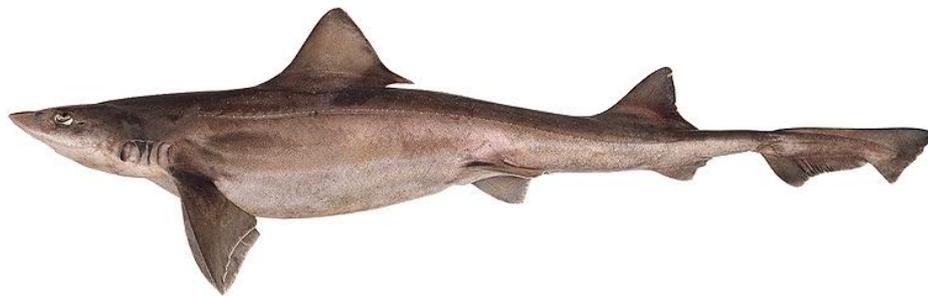


Evaluación de los niveles de mercurio y selenio en la costa del sur bonaerense: sedimento, agua y tejidos de un pez cartilaginoso de importancia económica y ecológica



TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE LICENCIADA EN CIENCIAS BIOLÓGICAS

ALUMNO/A: Suarez, Micaela

DIRECTOR/A: Botté, Sandra E.

Bahía Blanca, 11 de junio, 2024



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
DEPARTAMENTO DE BIOLOGÍA, BIOQUÍMICA Y FARMACIA



Evaluación de los niveles de mercurio y selenio en la costa del sur bonaerense: sedimento, agua y tejidos de un pez cartilaginoso de importancia económica y ecológica

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE LICENCIADA EN CIENCIAS BIOLÓGICAS

Micaela Suarez
Tesista

Dra. Sandra E. Botté
Directora

Agradecimientos

A mi directora, la **Dra. Sandra Botté** por iniciarme en el campo de la investigación y brindarme siempre su apoyo para defender hoy la tesis de grado. Durante el desarrollo de mi tesina realizó un gran aporte de conocimiento, ideas, experiencia e información. Gracias por la buena predisposición ante cualquier consulta o duda que tenía, incluso los WhatsApp los fines de semana.... por transmitirme las ganas de seguir adelante y por la confianza ofrecida desde que llegué al IADO.

A la **Dra. Noelia La Colla** por ayudarme en todo momento y estar pendiente de mí, desde asegurarse que tuviese las herramientas de laboratorio y no me faltase nada, hasta ir a muestrear conmigo un día de verano con 38 grados (al igual que Sandra). Gracias por tu dedicación, tu interés, por la confianza y el tiempo, por tus conocimientos y los consejos.

A mi docente consejera, la **Dra. Viviana Cambi**, por aconsejarme cuando estaba indecisa en que orientación elegir, por tu predisposición y ayuda.

Al **Ministerio de Ciencia y Tecnología (MINCyT)** por otorgarme la Beca Pampa Azul para que pueda realizar mi tesina y formarme en las ciencias del mar.

Al **Instituto Argentino de Oceanografía (IADO)** y al **Departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia (BByF)** por brindarme sus instalaciones y los medios necesarios para realizar mi tesina.

A todo el **personal del IADO** por su permanente disposición y colaboración, especialmente a Analia por las muestras de agua y sedimento, a Ariadna por procesar las muestras para granulometría y explicarme desinteresadamente su proceso, a Andrea por acompañarnos y colaborar en la salida de muestreo, al personal del IADO que compartió el espacio de laboratorio mientras realizaban sus actividades, a Enio, Luis y Julio (de Los Pocitos) como a otros pescadores por los ejemplares de gatuzo; y a Walter por la elaboración del mapa de los sitios de muestreo.

A **Jorge Marinangeli** por llevarme a navegar, colaborar en el muestreo, el tiempo, la ayuda y la predisposición.

A todos los **docentes** de la carrera, agradecer su apoyo, consejos y a algunos de ellos, por transmitir su pasión que logró incentivar me cuando estaba un poco frustrada, finalmente por formarme en esta profesión que tanto amo y compartir conmigo sus conocimientos.

A la **Universidad Nacional del Sur**, por permitir que me forme profesionalmente en una universidad pública, gratuita y de calidad.

A mis **amigos y amigas** de la UNS y de la vida, por estar siempre presentes a lo largo de la carrera. Por sus palabras de aliento, su apoyo y paciencia, por los mates, los resúmenes, las charlas, las juntadas, las comiditas, las horas de cursada y de estudio en la sala, las horas de laboratorio, las salidas de campo y los viajes.

Y especialmente a mi **familia**, quienes siempre han demostrado estar orgullosos de mis logros y han sido un apoyo constante al escuchar tanto mis preocupaciones como mis momentos de felicidad a lo largo de todos estos años. Agradezco enormemente la oportunidad que me han dado para continuar con mis estudios y alcanzar mis metas, sabiendo que esto ha sido posible gracias al sacrificio y esfuerzo de muchos años.

A todos ustedes, **¡GRACIAS!**

ÍNDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
Definición del problema.....	2
Antecedentes	4
Hipótesis.....	5
Objetivos	5
MATERIALES Y MÉTODOS	6
Área de Estudio	6
Obtención de muestras	8
Ejemplares de <i>Mustelus schmitti</i>	8
Agua de mar y sedimento.....	9
Procesamiento de muestras en laboratorio	10
Acondicionamiento del material de laboratorio	10
Ejemplares de <i>Mustelus schmitti</i>	10
Agua de mar	11
Sedimento.....	12
Determinación analítica de Hg y Se.....	14
Análisis de los datos.....	14
Factor de bioacumulación/bioconcentración.....	15
Evaluaciones de riesgo	16
RESULTADOS	18
<i>Mustelus schmitti</i>	18
Concentración de metales en tejidos ictícolas.....	19
Correlación de metales respecto al largo y peso	23
Correlación entre Hg y Se para cada tejido.....	23
Agua de mar	23
Concentración de metales en material particulado en suspensión.....	23
Sedimento.....	24
Granulometría	24
Materia orgánica.....	25
Concentración de metales en sedimento	26
Factor de bioacumulación/bioconcentración.....	27
Evaluaciones de riesgo	28

DISCUSIÓN	29
Concentración diferencial de Hg y Se en los diferentes tejidos ictícolas.....	29
Metales en el material particulado en suspensión del agua de mar y su relación con índices evaluadores de riesgo	30
Metales en el sedimento y su relación con índices evaluadores de riesgo	31
Relación entre la granulometría y el contenido de materia orgánica del sedimento con la concentración de metales en sedimento	31
CONCLUSIONES	33
BIBLIOGRAFÍA	35

RESUMEN

Las actividades humanas generan impactos ambientales que afectan a los ecosistemas costeros (estuarios y bahías) en todos sus niveles. La contaminación por metales representa una problemática significativa en ambientes marinos. La elección de evaluar el mercurio (Hg) resulta pertinente frente a sus características toxicológicas y teniendo en cuenta la vigencia del Convenio de Minamata. Por su parte, el selenio (Se), con importantes funciones antioxidantes en los organismos vivos, puede tener un efecto protector contra la toxicidad del Hg. Entre la biota marina los peces son vitales como fuente de alimento, y como buenos indicadores de contaminación. Teniendo como base este contexto, el presente trabajo evalúa las concentraciones de Hg y Se en tejidos de *Mustelus schmitti* (gatuza), sedimento marino y material particulado en suspensión del agua de mar (MPS) en tres áreas marinas costeras del sur bonaerense (Estuario de Bahía Blanca (EBB), Bahía Anegada (BA) y balneario La Chiquita (LC)), y analiza estas concentraciones en relación a otras variables (composición granulométrica y contenido de materia orgánica en el sedimento). Este estudio aporta los primeros resultados de concentración de metales para LC y los primeros en peces marinos para BA.

Considerando los resultados obtenidos en los tejidos de *M. schmitti*, las mayores concentraciones de Hg se hallaron en hígado y cerebro. En efecto, el hígado y el cerebro en ejemplares de BA podrían estar actuando como micro-concentradores de Hg. Ningún organismo presentó en músculo concentraciones de Hg superiores a las establecidas por normas nacionales e internacionales para el consumo humano. Respecto al Se, y considerando que los correspondientes a este trabajo son los primeros datos para la región, presentó resultados variados según la matriz evaluada, el tejido y sitios de muestreo. No se observó, en términos generales, una relación directa con las concentraciones de Hg. Es importante destacar que se midieron elevados niveles de Se en tejidos del gatuza, cuando se comparan con estudios en otros sectores del país y con otras especies de peces a nivel mundial.

El EBB presentó diferencias significativas con respecto a LC y BA en los niveles de Se en el MPS. De hecho, fue posible detectar una tendencia a mayores concentraciones de ambos metales en el EBB. En los sedimentos, si bien se pudo observar una tendencia a mayores concentraciones de Hg en LC seguido por el EBB y último BA, no se encontraron diferencias significativas entre los sitios. No se hallaron correlaciones entre los niveles de Hg en el sedimento y las fracciones fina y gruesa del mismo, como tampoco entre los niveles de Hg y Se en los tejidos. Por su parte, el índice de geoacumulación calculado determinó que los sedimentos en LC presentan una contaminación desde ausente hasta moderada. Según las guías de calidad canadienses de los sedimentos (SQGs), los valores de Hg en el EBB y BA indican efectos adversos ocasionales, y para LC desde efectos adversos ocasionales a efectos adversos frecuentes. En conclusión, este estudio indica que los niveles de Hg y Se en las costas del sur bonaerense pueden constituir un riesgo ambiental, lo que resalta la necesidad de continuar con el monitoreo de estos metales en el futuro para detectar posibles impactos en los ecosistemas costeros. Además, se destaca la importancia de utilizar el cerebro como tejido de interés para futuras investigaciones.

INTRODUCCIÓN

Definición del problema

Los ambientes marinos neríticos próximos a las costas, y en particular estuarios y bahías de la mayoría de las regiones del mundo, presentan una alta valoración ecológica, social y económica; y se encuentran bajo riesgo de contaminación debido al aumento de la migración humana a estas zonas y al consecuente establecimiento de industrias que provocan un uso excesivo de los recursos marinos y eliminan grandes cantidades de desechos (Ridgway y Shimmiel, 2002; Srichandan et al., 2016). En este contexto, la importancia del mar argentino y sus costas queda reflejada en las diferentes actividades productivas y sociales que en ellas se desarrollan, y en el crecimiento demográfico y la presión ambiental que ello genera. Entre los diferentes estresores que afectan estos sistemas costeros se encuentran los metales pesados, que causan una gran preocupación debido a su alta toxicidad y gran persistencia en el ambiente (De Souza Machado et al., 2016), ya que son químicamente estables y no biodegradables, y tienen la capacidad de cambiar su estado de oxidación o combinarse con otras sustancias, potenciando su toxicidad en los ecosistemas marinos (Botté et al., 2013; Stankovic et al., 2013). Los metales pesados son constituyentes naturales de la corteza terrestre y se los considera elementos traza por encontrarse en concentraciones muy bajas en el ambiente. Algunos elementos como el níquel, cobre y zinc son esenciales ya que cumplen una función biológica definida en los sistemas vivos mientras que otros, como plomo y cadmio, aparentemente, no se les conoce su participación en alguna vía metabólica y pueden ser tóxicos incluso a bajas concentraciones (Khayatzadeh y Abbasi, 2010). Sin embargo, el hecho de que un metal sea esencial no significa que no pueda ser tóxico, manifestándose como tal cuando sus niveles superan a aquellos requeridos por los organismos (Botté et al., 2013).

En entornos acuáticos, los metales pesados pueden encontrarse en la columna de agua como iones disueltos o formando parte del material particulado en suspensión. Las concentraciones de metales disueltos en el agua suelen ser bajas debido a los procesos biogeoquímicos que sufren. La distribución entre las fases disuelta y particulada depende de factores como el pH, la salinidad, potencial redox, contenido de materia orgánica, entre otros. Las partículas en suspensión en el agua juegan un papel crucial en la disponibilidad, transporte, reciclaje y destino de las sustancias químicas. Estas partículas pueden pasar a formar parte del sedimento de manera permanente o re-suspenderse temporalmente, siendo especialmente importantes en estuarios (De Souza Machado et al., 2016).

Los sedimentos en los ambientes marinos actúan como depósitos finales de metales, con concentraciones significativamente mayores que en el agua circundante. La acumulación de metales en los sedimentos se ve afectada por el pH, capacidad de intercambio catiónico, contenido de materia orgánica y condiciones redox. Estas propiedades determinan la naturaleza, estabilidad, sorción o precipitación, movilidad, biodisponibilidad y toxicidad potencial de los metales (Kolarova y Napiórkowski, 2021). Los sedimentos pueden también actuar como una fuente importante de metales para los entornos marinos, reintroduciendo estos contaminantes a través de procesos naturales y artificiales. Las

condiciones ambientales, las actividades de organismos bentónicos, los procesos de mineralización, la oxidación mediada por raíces de plantas halófitas y las actividades humanas como el dragado pueden causar la resuspensión de sedimentos, afectando el equilibrio de metales en el ecosistema (Botté et al., 2013; La Colla, 2016).

Uno de los metales más tóxicos para el ser humano y muchos organismos acuáticos es el mercurio (Hg) (Ansari et al., 2004), y cuyos aportes naturales pueden provenir de fenómenos geológicos como la actividad volcánica, la desgaseificación de la corteza terrestre y la erosión del suelo (Stankovic et al., 2013). Además, su uso generalizado en la industria y la agricultura ha aumentado significativamente sus niveles naturales. El Hg puede encontrarse en su forma elemental, como mercurio inorgánico y orgánico. El monometilmercurio o metilmercurio (MeHg) es la forma más común de mercurio orgánico en la naturaleza; de origen natural, se forma a partir de la metilación de mercurio inorgánico por acción de microorganismos presentes en el suelo, en los sedimentos, en el aire o en el agua. Esta forma del Hg tiene la capacidad de atravesar membranas biológicas e incorporarse a la cadena alimentaria acuática (Cai, 2005; Escobar Sánchez, 2010). Además, puede atravesar la barrera hematoencefálica y permanecer en el organismo a largo plazo, lo que se suma a su fuerte afinidad por el Se, presente en niveles elevados en el cerebro (Raymond y Ralston, 2004). La toxicidad del MeHg en los seres vivos se ve afectada por su interacción con otros micronutrientes, como el selenio (Se). Este es un oligoelemento esencial para muchos procesos metabólicos normales importantes como la síntesis de proteínas dependientes del Se (selenoproteínas) y enzimas (selenoenzimas) especialmente en el cerebro y tejidos relacionados. Este elemento se encuentra en el medio terrestre y marino, y se origina a partir de fuentes naturales y antropogénicas (Arcagni et al., 2017). El impacto positivo del Se en la salud de los peces se manifiesta cuando se encuentra en las concentraciones apropiadas para cada especie, y tanto su deficiencia como su exceso pueden afectar diversos aspectos en la salud de los mismos (Hoya-Flórez et al., 2022). El equilibrio entre su función antioxidante y su potencial toxicidad depende de la especiación del Se, su concentración y factores ambientales (Ghorai et al., 2022). Se ha sugerido que el Se tiene la capacidad de neutralizar las propiedades neurotóxicas del Hg (Burger et al., 2013; La Colla et al., 2020; Peterson et al., 2009; Saidon et al., 2024). Además se ha observado que el hígado de los organismos acuáticos, puede estar implicado en los mecanismos de desmetilación y/o secuestro de las formas orgánicas e inorgánicas de Hg, y el Se puede desempeñar un papel en la reducción de la toxicidad del Hg con la redistribución de dicho metal a órganos diana menos sensibles, y la formación de un complejo Hg-Se insoluble, estable e inerte (La Colla et al., 2020; Peterson et al., 2009; Rodríguez Gutiérrez et al., 2020). Los peces marinos son un recurso de suma importancia por varios motivos: son fuente de alimento para el hombre, contribuyen al desarrollo pesquero comercial y artesanal, y forman parte esencial de las redes tróficas marinas, además de ser buenos indicadores de contaminación, seleccionados en estudios de bioacumulación y biomagnificación (La Colla et al., 2019; Zhou et al., 2008). La variabilidad de los procesos de transferencia desde el medio ambiente abiótico hacia los organismos depende de diversos factores, como las propiedades fisicoquímicas de los elementos, la concentración, el fraccionamiento geoquímico, la especiación química, la temperatura, la salinidad, las corrientes y los factores biológicos

y ecológicos. Así, organismos como los peces bioconcentran distintas especies químicas de manera continua desde su entorno, y como resultado, dicha especie química presenta una concentración mayor en el organismo que en el ambiente circundante. También, los organismos incrementan la concentración de cualquier especie química debido a una exposición prolongada y constante, que se denomina bioacumulación. La transferencia de estas sustancias químicas bioacumuladas a través de la dieta a un nivel trófico superior da lugar al proceso de biomagnificación (Ali y Khan, 2018; La Colla, 2016; Saidon et al., 2024). Los mecanismos de detoxificación y el contenido lipídico de los organismos también ejercen influencia en la transferencia y bioacumulación de metales (Botté et al., 2013; La Colla, 2016). Por todo lo mencionado, el estudio de la distribución de elementos tóxicos en especies ictícolas emerge como uno de los métodos más eficaces para evaluar la calidad de un ambiente acuático (Kolarova y Napiórkowski, 2021; Stankovic et al., 2013). Más aún cuando presentan un hábito alimentario bentónico tomando contacto directo o indirecto a través de la dieta con los sedimentos de fondo submareales, como algunas especies de peces cartilagosos (Molina y López Cazorla, 2011).

Antecedentes

Mustelus schmitti, nombre común gatuzo, es un tiburón endémico del Atlántico Sudoccidental. De acuerdo a la información aportada por Molina et al. (2011, 2017) y bibliografía incluida en dichos artículos, este tiburón se distribuye sobre la plataforma continental, desde aguas costeras de menos de 50 m hasta profundidades de 120 m, desde el sureste de Brasil hasta la Patagonia argentina; además, es una especie que migra estacionalmente y busca zonas costeras protegidas como áreas de desove y cría. El gatuzo es uno de los tiburones más estudiados en Argentina, con investigaciones sobre su reproducción, hábitos alimentarios, edad y crecimiento (Avigliano et al., 2019; Belleggia et al., 2011; Bernasconi et al., 2022; Cortés et al., 2010; Molina y López Cazorla, 2011; Molina, 2012; Molina et al., 2017, 2021). Los juveniles se alimentan principalmente de crustáceos y poliquetos, y los adultos de cangrejos y peces de mayor tamaño. La especie alcanza la madurez sexual alrededor de los 5 años y da a luz a sus crías en primavera-verano. Es una especie muy explotada por la pesca industrial y artesanal, lo que ha provocado una reciente disminución de sus poblaciones y su clasificación como especie en peligro crítico (Molina et al., 2021; Pollom et al., 2020). Teniendo en cuenta que los peces cartilagosos, por su alto contenido de lípidos en los tejidos, tienden a acumular Hg; y considerando la participación de Argentina en el Convenio de Minamata, con resolución del 2017, para la eliminación del Hg a nivel mundial, es necesario el estudio de Hg en especies como el gatuzo, no solo como bioindicador sino también por los efectos que la acumulación pudiera estar produciendo en la población e incluso modificando las características de su hábitat.

Hipótesis

La hipótesis de trabajo es que ambientes costeros con características antrópicas diversas presentan una distribución de Hg y Se diferencial en sedimento y agua de mar lo que conduce a concentraciones variables en los tejidos de peces cartilagosos.

Una segunda hipótesis es que la presencia de Se en los tejidos de peces está asociada a las concentraciones de Hg, mitigando sus efectos tóxicos en los organismos.

Objetivos

Objetivo general:

Evaluar el estado actual de los niveles del Hg y Se en sitios ubicados en la región costera del sur bonaerense, a partir de su distribución en el sedimento, material particulado y en tejidos de la especie ictícola *Mustelus schmitti*.

Objetivos específicos:

- 1- Establecer las concentraciones de Hg elemental y Se en tejido hepático, cerebral, tegumentario, branquial y muscular en ejemplares de gatuzo (*M. schmitti*) del estuario de Bahía Blanca, balneario La Chiquita y Bahía Anegada.
- 2- Establecer sexo y talla (separando en juveniles y adultos) en ejemplares de gatuzo y relacionarlo con las concentraciones de metales.
- 3- Evaluar las relaciones entre Se y Hg en cada uno de los tejidos evaluados.
- 4- Analizar los niveles de Hg y Se en sedimentos y material particulado en suspensión de las zonas propuestas, y establecer posibles relaciones con los tejidos de gatuzo.
- 5- Evaluar índices de contaminación por Hg y Se en los sedimentos, con el propósito de identificar y comprender el riesgo ambiental asociado a éstos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de Estudio

El presente estudio se centra en tres sitios de muestreo ubicados en la región costera del sur de la Provincia de Buenos Aires, Argentina, los cuales se detallan a continuación (Fig. 1).

El Estuario de Bahía Blanca (EBB) se encuentra ubicado entre los 38°45' y 39°25' de latitud sur y los 61°45' y 62°25' de longitud oeste. Posee un canal principal y varios canales secundarios, los cuales separan extensas planicies de marea e islas (Piccolo et al., 2008). El EBB se caracteriza por presentar una forma alargada en dirección NO-SE y tener una longitud de 80 km. El aporte de agua dulce es muy reducido, proveniente del río Sauce Chico y el arroyo Napostá Grande. El sistema estuarial posee una superficie de 2300 km² y abarca los partidos de Bahía Blanca, Coronel Rosales y Villarino (Angeletti, 2017; Perillo y Piccolo, 2004). Se encuentra bajo constante presión antrópica ya que allí se ubican varios puertos (Cuatreros, Ingeniero White, Galván, Belgrano y Rosales), las ciudades de Bahía Blanca y Punta Alta, las poblaciones de General Daniel Cerri e Ingeniero White, y uno de los complejos industriales y petroquímicos más grandes de Argentina, conformado por industrias químicas, refinerías, fertilizantes, entre otros (Melo, 2021). Por lo tanto, el riesgo de exposición a contaminantes es constante y creciente. El EBB alberga extensas áreas de marismas (*Spartina alterniflora*, *Spartina densiflora* y *Sarcocornia perennis*) que se desarrollan a lo largo de sus márgenes. Estos entornos propician condiciones óptimas para la vida de organismos infaunales bentónicos. Sus aguas serenas y la abundancia de nutrientes crean un ambiente propicio para la subsistencia y reproducción de peces y aves migratorias que utilizan el estuario como hábitat y fuente de alimento (Zilio et al., 2013). También se pueden encontrar misidáceos (*Arthromysis magellanica* y *Neomysis americana*), que son parte importante de la dieta de varios peces marinos como *Micropogonias furnieri*, *Paralichthys orbignyanus*, *Synpterygia spp*, *Odontheistes spp* y *Cynoscion striatus* (López Cazorla, 1987). Estos organismos, junto con otros que habitan en las aguas costeras que conforman los canales e islas del EBB, como el langostino *Pleoticus muelleri*, el camarón *Artemesia longinaris* y el gatuzo *Mustelus schmitti*, representan la actividad pesquera tradicional en la región desde hace varias décadas. Además, esta pesca artesanal realizada en proximidad a la costa constituye la principal fuente de ingresos para numerosas familias de la comunidad local (Zilio et al., 2013).

El balneario La Chiquita (LC), se localiza en 39° 35' 18,63'' de latitud sur y 62° 6' 10,25'' de longitud oeste en el Partido de Villarino. Presenta 21 km de extensas playas de suave declive con un incipiente desarrollo turístico. Además, se puede encontrar una gran diversidad de caracoles, almejas y mejillones (<http://www.balneariolachiquita.com/>).

Por último, Bahía Anegada (BA) se encuentra ubicada entre los 39°57'6" y 40°36'0" de latitud sur y los 62°6'0" y 62°27'36" de longitud oeste. En 1987, se creó la Reserva Faunística Natural Integral Provincial de la Bahía Anegada, establecida por la Ley 10.492, que comprende un extenso territorio de 7.386 hectáreas. Posteriormente, en 2001, el estatus de la reserva cambió a Uso Múltiple, y esta

designación abarca todas las aguas de la bahía, según lo establecido por la Ley 12.788. La bahía es un lugar de gran valor ecológico debido a su rica diversidad y complejidad ambiental. Se trata de una región poco profunda y altamente productiva que se caracteriza por la presencia de extensas áreas intermareales fangosas, playas de arena y de canto rodado, pequeños islotes y bancos de arena y barro, ocasionalmente cubiertos por vegetación halófila (marismas) y con altas densidades de invertebrados bentónicos. Estos islotes y bancos están unidos mediante una compleja red de canales, cuyas profundidades típicas oscilan entre los 10 y los 14 m pudiendo alcanzar 24 m en algunas zonas (Colautti et al., 2010; Lucifora, 2003; Llompart et al., 2010; Molina, 2012). El presente estudio se realizó específicamente en Los Pocitos (40,466°S, 62,366°O), sitio ubicado en el flanco sur del Canal de San Blas en un entorno de menor profundidad y menor corriente dentro de Bahía Anegada.

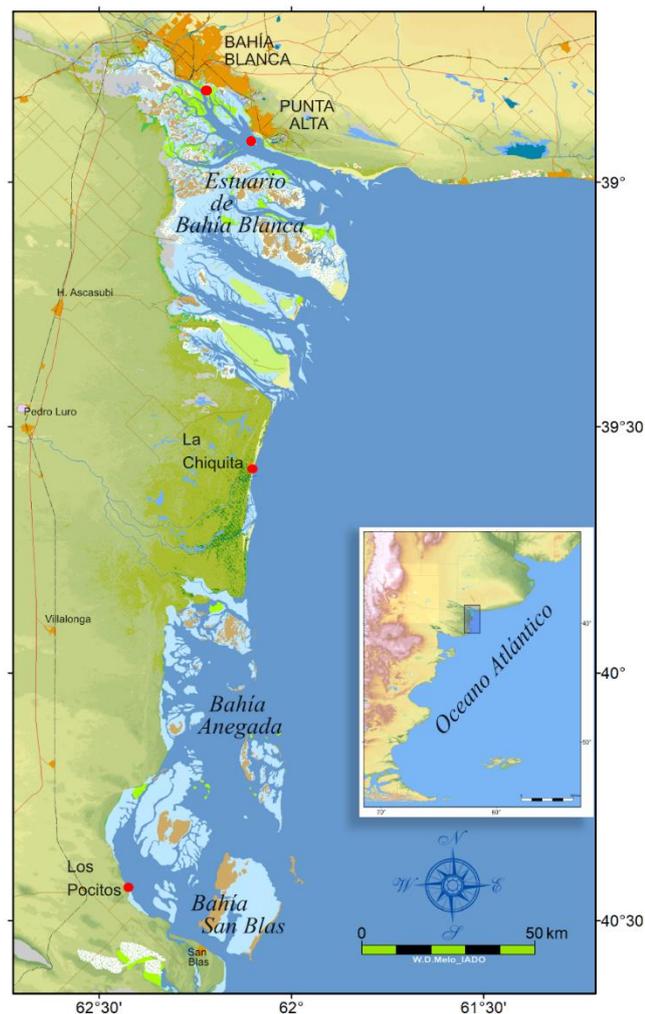


Figura 1. Ubicación geográfica de los puntos de muestreo: Estuario de Bahía Blanca, balneario La Chiquita y Bahía Anegada (Los Pocitos).

Obtención de muestras

Ejemplares de *Mustelus schmitti*

Las muestras se obtuvieron por captura de los ejemplares desde embarcaciones de pesca comercial y deportiva a través de redes de arrastre y cañas, realizado por pescadores artesanales como así también por personal del IADO en las tres áreas seleccionadas, durante los años 2021, 2022 y 2023. Uno de los mencionados muestreos en el EBB fue realizado en forma personal durante septiembre de 2022 en una embarcación deportiva con captura de gatuzos mediante pesca con caña (Fig. 2). Todas las muestras corresponden a la estación reproductiva (septiembre a marzo) y se fundamentó en el mayor rendimiento de la captura por unidad de esfuerzo para la especie (López Cazorla, 2004; Molina y Cazorla, 2011; Molina, 2012). Los individuos capturados se colocaron en bolsas de plástico debidamente rotuladas y se transportaron en conservadoras con hielo hasta el laboratorio donde se mantuvieron en freezer para evitar la descomposición de los órganos internos hasta su procesamiento. Detalles sobre el número de los individuos capturados se presentan en la Tabla 1.



Figura 2. Captura de gatuzos desde embarcación deportiva mediante pesca recreativa con caña en la zona media-interna del Estuario de Bahía Blanca.

Tabla 1. Número de individuos obtenidos en cada fecha y sitio de muestreo. EBB: Estuario de Bahía Blanca; LC: balneario La Chiquita; BA: Bahía Anegada; N: número de ejemplares.

<i>Sitio de muestreo</i>	<i>Fecha de muestreo</i>	<i>N</i>
EBB	Septiembre y Diciembre 2022. Enero 2023	14
LC	Marzo y Noviembre 2022	22
BA	Octubre 2021. Enero 2023	20
Total		56

Agua de mar y sedimento

Se obtuvieron muestras de agua de mar desde embarcaciones y desde la costa. En todos los casos, las muestras se tomaron con botellas de polietileno-tereftalato (PET) de 1500 ml (Fig. 3) previamente acondicionadas y rotuladas, se transportaron en heladera al laboratorio y fueron conservadas en freezer hasta su procesamiento.

Las muestras de sedimento se obtuvieron desde embarcación y desde la costa (Fig. 4). En todos los casos, se recogieron aproximadamente 500 g de sedimento superficial, con pala de acero inoxidable cuando se trabajó desde el intermareal o mediante una rastra para las muestras obtenidas desde embarcación. Luego estas muestras se embolsaron y transportaron hasta el laboratorio donde se almacenaron en bolsas de plástico en heladera hasta su procesamiento. Detalles sobre las muestras de agua y sedimento se presentan en la Tabla 2.



Figura 3. Recolección de agua de mar en el Estuario de Bahía Blanca.



Figura 4. Recolección de sedimento en el Estuario de Bahía Blanca.

Tabla 2. Número de muestras de agua de mar y sedimento obtenidas en cada fecha y sitio de muestreo. EBB: Estuario de Bahía Blanca; LC: balneario La Chiquita; BA: Bahía Anegada; N: número de muestras.

<i>Sitio de muestreo</i>	<i>Fecha de muestreo</i>	<i>Agua de mar</i>	<i>Sedimento</i>
		<i>N</i>	<i>N</i>
<i>EBB</i>	Septiembre 2022 y Febrero 2023	8	8
<i>LC</i>	Noviembre 2022	2	2
<i>BA</i>	Enero 2023	1	4

Procesamiento de muestras en laboratorio

Acondicionamiento del material de laboratorio

Todo el material de laboratorio y el utilizado en la recolección de muestras se acondicionó de acuerdo con las directrices de protocolos internacionales (APHA, 1998). Este proceso incluyó la limpieza del material con detergente no iónico, seguido de tres enjuagues con agua corriente y luego tres enjuagues con agua destilada. El material fue sumergido en una solución diluida al 5% de ácido nítrico (HNO_3) durante 24 horas y posteriormente enjuagado tres veces más con agua destilada. Para su secado, se colocó en un área protegida de la circulación de aire.

Los filtros se prepararon sumergiéndolos en una solución al 0,7% de HNO_3 durante 72 horas y luego se enjuagaron varias veces con agua destilada, colocados en cajas de Petri, secados y guardados hasta su posterior uso.

Ejemplares de *Mustelus schmitti*

Los individuos se pesaron en una balanza digital (expresado en g) y se midieron con un ictiómetro (expresado en cm) desde el extremo del hocico hasta el extremo de la aleta caudal, determinando así su largo total (Lt) (Fig. 5). El Lt se utilizó para clasificar a los ejemplares entre adultos o juveniles. Según Colautti et al. (2010) la diferenciación entre juveniles y adultos para esta especie se establece con un Lt_{50} de 56,3 cm en hembras y de 54,6 cm en machos.

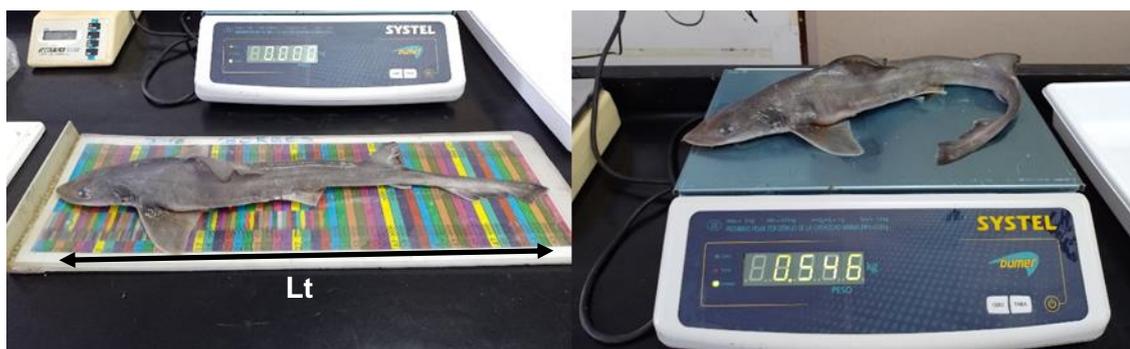


Figura 5. Pesaje y medición de los ejemplares de gatuzo mediante el uso de balanza digital (derecha) e ictiómetro (izquierda).

Los sexos se diferenciaron reconociendo en los machos la característica externa de claspers o mixoptergios. Para la disección, los individuos se colocaron sobre su flanco derecho o izquierdo y se realizó un corte en la zona ventral en dirección postero-anterior, utilizando tijera de disección y bisturí de acero inoxidable (Fig. 6). Con la cavidad abdominal expuesta se extrajo primero el hígado en su totalidad dado el rápido deterioro que sufre. Se siguió con la obtención del tegumento a la altura de la aleta dorsal. Para la obtención del músculo, se realizó un corte sobre uno de los flancos a la altura de la aleta pectoral y por detrás del diafragma, en dirección ventro-dorsal. Finalmente, se extrajeron la totalidad de las branquias y el cerebro. Todas las submuestras se colocaron en tubos de centrifuga rotulados y fueron freezados hasta la aplicación de la metodología analítica para la determinación de metales.



Figura 6. Disección de los ejemplares de gatuzo.

Agua de mar

Las muestras de agua de mar se filtraron con equipos de filtración compuestos por kitasato, embudo, y portafiltro de vidrio, pinza de sujeción y se utilizaron filtros de acetato de celulosa de 0,45 micras de poro (marca Gamafil), haciendo uso además de un tren de filtrado (Fig. 7). Los filtros fueron previamente pesados con balanza analítica (OHAUS, Adventurer). Se filtraron volúmenes de 750 ml, asegurándose siempre de agitar en forma vigorosa la muestra para garantizar su uniformidad. De este proceso de filtrado se obtuvieron las fracciones disuelta y de material particulado en suspensión (MPS) para la determinación de metales. La fracción disuelta se descartó y la fracción particulada que quedó retenida en los filtros se dejó secar a temperatura ambiente en lugar limpio hasta alcanzar peso constante, se pesó en balanza analítica y se guardó en desecadores hasta la aplicación de la metodología analítica.

El contenido de MPS (mg/L) en las muestras se calculó de la siguiente manera:

$$MPS = \frac{\text{Peso del filtro con MPS seco (mg)} - \text{Peso del filtro seco previo a su uso (mg)}}{\text{Volumen de agua filtrada (L)}}$$



Figura 7. Filtrado de las muestras de agua de mar mediante el uso de bomba de vacío (derecha), kitsatos de vidrio, embudo y portafiltro y filtros de acetato de celulosa de 0,45 micras de poro (derecha).

Sedimento

En el laboratorio, el sedimento fue limpiado de clastos y restos biológicos con pinza. Luego las muestras fueron subdivididas para la cuantificación de la materia orgánica (MO), para granulometría y para la determinación de los metales seleccionados.

Las submuestras para granulometría se colocaron en vasos de precipitado, se les agregó peróxido de hidrógeno 65% v/v diluido, repitiendo la operación varias veces hasta lograr una disminución significativa del burbujeo (3 a 5 días), y se llevaron a plancha calefactora a 60°C agregando más peróxido de hidrógeno para lograr la oxidación total de la materia orgánica presente en la muestra (Fig. 8). Luego, se determinó el tamaño de partículas por dispersión de luz láser (Mastersizer 2000) y por la técnica de tamizado cuando fue necesario. Mediante ambos métodos se categorizó la composición del sedimento en fracción limo-arcilloso y fracción gruesa correspondiente a arena (Tabla 3). En el caso de la técnica de tamizado este proceso se llevó a cabo mediante el uso de tamices seriados, cada uno con un número de malla correspondiente a diferentes tamaños de poro.



Figura 8. Submuestras de sedimento para granulometría.

Tabla 3. Clasificación de los sedimentos mediante el método del tamizado y la dispersión de luz láser (Mastersizer 2000).

Apertura μm	Clasificación por método de tamizado		Clasificación por Mastersizer 2000		
2000 μm	> 2000 μm	Grava	> 2000 μm	Grava	Fracción gruesa
1000 μm	1000- 2000 μm	Arena muy gruesa	1000 - 2000 μm	Arena muy gruesa	
500 μm	500 - 1000 μm	Arena gruesa	500 - 1000 μm	Arena gruesa	
250 μm	250 - 500 μm	Arena mediana	250 - 500 μm	Arena mediana	
125 μm	125 - 250 μm	Arena fina	125 - 250 μm	Arena fina	
63 μm	63 - 125 μm	Arena muy fina	63 - 125 μm	Arena muy fina	
< 63 μm	< 63 μm	Limo + Arcilla	31 - 63 μm	Limo grueso	Fracción fina
			15,6 - 31 μm	Limo medio	
			7,8 - 15,6 μm	Limo fino	
			3,9 - 7,8 μm	Limo muy fino	
			0,06 - 3,9 μm	Arcilla	

Las submuestras para la determinación de metales se dejaron secar a temperatura ambiente en placas de Petri, luego se trituraron y homogeneizaron en mortero de porcelana (Fig. 9), guardando en desecadores hasta la aplicación de la metodología analítica para el análisis de Hg y Se.



Figura 9. Submuestras de sedimento para determinación de metales.

Para el cálculo de la materia orgánica una submuestra de sedimento húmedo de cada sitio se colocó en sobres de papel aluminio y fueron secados en estufa por 24 hs, registrando el peso antes y después de secar en balanza de precisión. La misma muestra secada en estufa fue posteriormente llevada a mufla durante 4 hs a 450°C (método “loss-on-ignition”), registrándose nuevamente el peso de muestra

muflada. Los datos obtenidos de peso seco en estufa y mufla se aplicaron para el cálculo de porcentaje de materia orgánica (%MO) que se realizó con la siguiente fórmula:

$$MO(\%) = \frac{\text{peso seco}(\text{estufa}) - \text{peso seco}(\text{mufla})}{\text{peso seco}(\text{estufa})} \times 100$$

Determinación analítica de Hg y Se

Los análisis de Hg y Se en las muestras de los cinco tejidos (branquias, músculo, hígado, cerebro y piel) seleccionados de los ejemplares de gatuzo, en los filtros con MPS y en los sedimentos incluyó una digestión ácida. A cada muestra de tejido de gatuzo (0,1 g tejido húmedo), de sedimento (0,5 g material seco) y a cada filtro completo se les agregó 5 ml de HNO₃ (Merck pro-analytical) previamente ultrapurificado, realizando la digestión en recipientes de teflón según norma SW 846-3051 en un digestor microondas (MARS-5 CEM Corporation, EE.UU.) bajo las siguientes condiciones: potencia 400 W, presión 350 PSI, temperatura 165 °C, durante 15 minutos. Una vez digerido el material se trasvasó y llevó cada extracto a un volumen final de 15 ml con agua tridestilada. Las mediciones finales de Hg y Se (longitudes de onda: 184,95 nm y 196,09 nm, respectivamente) se realizaron en un espectrómetro de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP OES) Shimadzu 9000 de acuerdo a las directrices internacionales (Método 200.7, EPA, 1994). Todas las digestiones y determinaciones fueron realizadas por LANAQUI (Laboratorio de Análisis Químicos) (CERZOS-CONICET-UNS). Los límites de detección de la metodología (LDM) fueron previamente calibrados por personal de dicha institución. Se trabajó con un LDM para Hg en las muestras de tejidos y sedimentos de 0,01 mg/kg, mientras que para las muestras de MPS fue de 0,015 mg/kg. En cuanto al Se, se aplicó un LDM de 0,2 mg/kg para las muestras de MPS, sedimento y tejidos.

Análisis de los datos

Para el análisis estadístico de los datos se trabajó con Excel Office 2019 e InfoStat 2020 (Di Rienzo et al., 2020). Se llevó a cabo un examen estadístico descriptivo de los datos estimando: promedio, desviación estándar y rango. Para la estadística inferencial se reemplazaron las concentraciones de metales que estaban por debajo del LDM por la mitad del valor del LDM respectivo a cada metal (Jones and Clarke, 2005). Sin embargo, no se llevaron a cabo tales evaluaciones cuando el 50% o más de las concentraciones de los metales analizados se encontraban por debajo del LDM (EPA, 2000).

Los resultados de este trabajo no cumplieron con los supuestos de normalidad y homocedasticidad, confirmados por los Q-Q plot y la prueba F para igualdad de varianza, respectivamente. Por lo tanto, se utilizaron pruebas estadísticas no paramétricas. Se empleó la prueba de Kruskal-Wallis para identificar posibles diferencias significativas en las concentraciones de metales presentes en los tejidos de juveniles

y adultos en cada sitio de muestreo, así como entre sitios y entre sexos. Asimismo, se aplicó esta prueba para evaluar diferencias en las concentraciones de metales en el sedimento y MPS entre las tres áreas seleccionadas, y detectar diferencias en granulometría y contenido de materia orgánica entre las diferentes áreas de muestreo. También se empleó el coeficiente de correlación de Spearman para establecer relaciones entre: las concentraciones de metales en sedimento y las fracciones fina y gruesa, las concentraciones de metales en sedimento y el porcentaje de materia orgánica; los datos morfométricos y las concentraciones de metales en los tejidos, y las concentraciones de Hg y Se en cada uno de los tejidos. El nivel aceptable de significación estadística utilizado en todo el estudio fue $p < 0,05$.

Los datos obtenidos se graficaron con el programa Excel Office 2019 para detectar posibles tendencias. Estos gráficos sólo incluyeron los valores detectables.

Factor de bioacumulación/bioconcentración

A pesar de que la acumulación de metales por peces depende de factores ambientales (pH, temperatura, salinidad, lugar de muestreo, estación del año, tipo y concentración de contaminante) y ecológicos-fisiológicos de la especie (edad, sexo, tamaño, dieta, preferencia de hábitat, nivel trófico, período de exposición, tasa de excreción, comportamiento migratorio/no migratorio), en muchos estudios se utiliza el factor de bioconcentración/bioacumulación para evaluar la habilidad del pez de bioacumular/bioconcentrar diferentes metales presentes en el medio que los rodea (Avigliano et al., 2019; da Silva et al., 2021; Jitar et al., 2015; La Colla et al., 2021; Rajaram et al., 2020; Rolón et al., 2022; Sheikhzadeh y Hamidian, 2021; Takarina et al., 2021; Zhang et al., 2015).

El factor de bioacumulación (BAF) permite evaluar la tendencia de un metal determinado a acumularse en el cuerpo de un organismo debido a la exposición a sedimentos y al consumo de recursos alimenticios contaminados (da Silva et al., 2021).

El Factor de Bioacumulación biota-sedimento (BSAF) se calculó acorde a la siguiente ecuación (Van der Oost et al., 2003):

$$BSAF = \frac{C_B}{C_A}$$

donde, C_B es la concentración del metal en el compartimento biótico (tejido ictícola, $\mu\text{g/g}$) y C_A es la concentración del metal en el compartimento abiótico (sedimento, $\mu\text{g/g}$). En este estudio, el BSAF se calculó únicamente para el Hg debido a que el 85% de las muestras de Se en sedimento dieron valores por debajo del LDM. Se determinó el BSAF utilizando el dato de cada muestra para C_B , mientras que se empleó un promedio para C_A con la concentración de Hg obtenida en los sedimentos de cada sitio. Posteriormente, para presentar un valor final de BSAF por tejido y ubicación, se promediaron todos los valores de BSAF calculados inicialmente. Los tejidos se clasificaron en función del BSAF según

Dallinger (1993) como: macro-concentrador ($BSAF > 2$), micro-concentrador ($1 < BSAF < 2$) y no concentrador ($BSAF < 1$).

El factor de bioconcentración (FBC) indica el grado de afinidad de los contaminantes con los organismos vivos y el agua (da Silva et al., 2021). En este caso, el FBC de cada tejido respecto del MPS se fundamenta en US-EPA (United State-Environmental Protection Agency, 1991) y se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$FBC = \frac{C_{ORG}}{C_{MPS}}$$

Donde C_{ORG} es la concentración promedio del metal evaluado en cada uno de los tejidos analizados ($\mu\text{g/g}$) y C_{MPS} es la concentración del metal en la fracción particulada ($\mu\text{g/g}$). Se determinó el FBC utilizando el dato de cada muestra para C_{ORG} , mientras que se empleó un promedio para C_{MPS} con la concentración de Hg y Se obtenida en el MPS de cada sitio. Posteriormente, para presentar un valor final de FBC por tejido y ubicación, se promediaron todos los valores de FBC calculados inicialmente.

Evaluaciones de riesgo

Para evaluar los valores de Hg en relación a los límites máximos permitidos en tejido muscular de especies de peces para consumo humano, se compararon los resultados obtenidos con los valores establecidos por guías tanto nacionales (CAA, 2023) como internacionales (WHO, 1985, 1989). El valor máximo es (en $\mu\text{g/g}$, peso húmedo) 1,0 para las especies de peces depredadores de mayor tamaño como *M. schmitti*. Con respecto al Se, no existen valores límite permitidos en tejido muscular de peces para consumo humano.

El grado de contaminación por metales en los sedimentos se evaluó mediante distintos enfoques. Se utilizaron dos índices descritos por Caeiro et al. (2005) para evaluar el estado de contaminación por metales: índice de geoacumulación (comparación con niveles de referencia o de fondo conocidos) e índices de riesgo ecológico (comparación con las directrices de calidad canadienses de los sedimentos). El índice de geoacumulación (I_{geo}) introducido por Müller (1969) se utilizó para calcular la contaminación del sedimento comparando la concentración analizada del elemento con su concentración de fondo. El I_{geo} es un método importante para interpretar la calidad del sedimento en cada estación de muestreo (Nilin et al., 2013). Se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$I_{geo} = LOG_2 \frac{C_n}{K \times B_n}$$

donde C_n es la concentración medida del metal evaluado en la fracción total de sedimento ($\mu\text{g/g}$), B_n es el valor background del metal evaluado. K es igual a 1,5 y se utiliza como factor de corrección debido a posibles variaciones de metales de fondo en los niveles de metales de la corteza terrestre. En este estudio, los valores mínimos encontrados en publicaciones previas del Estuario de Bahía Blanca fueron utilizados como B_n para el metal en estudio. Los valores de referencia empleados para el Hg fueron los mencionados en De Marco et al. (2006) para el periodo de 1982-1988, el cual precede al establecimiento de la mayoría de las industrias en el área del EBB ($0,24 \mu\text{g/g}$). Dado que no se dispone de información en los demás sitios de muestreo, se aplicó el mismo valor de referencia del Hg. El valor de referencia empleado para el Se en todos los sitios de muestreo fue el mencionado en Rudnick & Gao (2003) ($0,09 \mu\text{g/g}$). Los resultados de I_{geo} pueden agruparse en siete clases (Tabla 4) (Islam et al., 2015):

Tabla 4. Clasificación de clases según el valor del I_{geo} para determinar la calidad del sedimento.

I_{geo}	Clase	Calidad del sedimento
$I_{geo} \leq 0$	0	No contaminado
$0 < I_{geo} < 1$	1	No contaminado a moderadamente contaminado
$1 < I_{geo} < 2$	2	Moderadamente contaminado
$2 < I_{geo} < 3$	3	Moderadamente a fuertemente contaminado
$3 < I_{geo} < 4$	4	Fuertemente contaminado
$4 < I_{geo} < 5$	5	Fuertemente a extremadamente contaminado
$I_{geo} \geq 5$	6	Extremadamente contaminado

Los índices de riesgo ecológico están relacionados con los posibles efectos ecotoxicológicos que puede ocasionar la presencia de metales en los sedimentos. Las directrices de calidad de los sedimentos (SQG) utilizadas fueron las guías canadienses para ecosistemas estuarinos y de agua dulce (CCME, 1999), basadas en la relación nivel de efecto umbral (TEL) / nivel de efecto probable (PEL) (Hübner et al., 2009). El TEL y el PEL indican tres rangos posibles: $< \text{TEL}$ (efectos adversos poco frecuentes), entre TEL y PEL (efectos adversos ocasionales) y $> \text{PEL}$ (efectos adversos frecuentes) (Hübner et al., 2009). Estas directrices solo informan valores para algunos elementos, entre los cuales se encuentra el Hg. Sin embargo, no existen valores fijados para el Se. Los valores TEL-PEL para el Hg son 0,13-0,70 (en $\mu\text{g/g}$, peso seco), respectivamente.

RESULTADOS

La matriz principal de estudio en esta tesis de grado fue el gatuzo *M. schmitti*, de cuyos ejemplares se muestran en primera instancia los datos morfométricos. Los resultados de los metales evaluados (Hg y Se) ofrecen una visión detallada de las concentraciones en los 5 tejidos estudiados; y del estado actual de sus niveles en MPS y sedimento. Se presentan también los resultados del contenido de materia orgánica y composición granulométrica de los sedimentos y los resultados obtenidos al aplicar los índices respectivos.

Mustelus schmitti

Como resultado de las campañas realizadas y los aportes/colaboraciones de pescadores e integrantes del IADO, se obtuvieron 56 ejemplares de gatuzo, con una distribución heterogénea respecto a sexos y tallas en cada uno de los sitios propuestos para estudiar (Tabla 5). En la Tabla 6 se detallan las medidas morfométricas de cada ejemplar.

Tabla 5. Detalle de talla y sexo de los individuos de cada sitio de muestreo. EBB: Estuario de Bahía Blanca; LC: balneario La Chiquita; BA: Bahía Anegada.

Sitios de muestreo	Hembra		Macho	
	Juvenil	Adulto	Juvenil	Adulto
EBB	5	0	6	3
LC	4	2	5	11
BA	4	2	13	1
Total	13	4	24	15

Tabla 6. Análisis descriptivo de tallas y peso del total de individuos diseccionados según sitio de muestreo. EBB: Estuario de Bahía Blanca; LC: balneario La Chiquita; BA: Bahía Anegada; Lt: longitud total; N: número de muestras; DS: desvío estándar.

Sitio de muestreo	Estadio	N	Lt (cm)				Peso (gr)			
			Promedio	DS	Mínimo	Máximo	Promedio	DS	Mínimo	Máximo
EBB	Juveniles	11	44,60	8,69	27,50	53,80	290,36	145,06	65,00	511,00
	Adultos	3	58,00	4,16	55,40	62,80	545,00	119,93	466,00	683,00
LC	Juveniles	9	52,60	2,77	46,60	55,90	424,67	75,73	248,00	486,00
	Adultos	13	61,90	6,23	54,60	71,40	742,15	231,62	517,00	1200,00
BA	Juveniles	17	47,37	5,44	37,60	53,60	299,71	95,93	160,00	437,00
	Adultos	3	58,40	3,33	56,00	62,20	602,33	123,56	530,00	745,00

Concentración de metales en tejidos ictícolas

Las determinaciones de metales se realizaron alternativamente en algunos tejidos pertenecientes a 36 especímenes (EBB n= 12, LC n=12, BA n=12). La reducción en el número de ejemplares y tejidos analizados se debió a una imposibilidad económica de llevar a cabo todas las determinaciones analíticas. En la Tabla 7 se muestran los resultados de aplicar estadística descriptiva a los datos de concentración de metales, en los distintos tejidos y en cada sitio de muestreo. Las concentraciones medias (mg/kg) y desvíos estándar de los metales en cada tejido agrupando los datos según talla, sexo y sitio de muestreo se muestran en la Figura 10. Es importante destacar que, para todos los sitios de muestreo, las concentraciones de Hg en piel estuvieron por debajo del LDM, por lo tanto, este tejido no se incluyó en los gráficos.

Tabla 7. Concentraciones de Hg y Se, para cada sitio de muestreo (EBB: Estuario de Bahía Blanca; LC: balneario La Chiquita; BA: Bahía Anegada) en los tejidos de *M. schmitti*. N: número de muestras; DS: desvío estándar; ND: número de muestras con concentraciones por debajo del límite de detección de la metodología: *: promedio calculado solo con las muestras con valores detectables. El número en negrita corresponde a un único valor detectado.

Elemento	Sitio de muestreo	Tejido	N	Promedio (mg/kg)	DS	Mínimo	Máximo	ND
Hg	EBB	Branquia	6	0,0397 *	0,0096	0,0329	0,0464	4
		Cerebro	10	0,0312 *	0,0286	0,0110	0,0514	8
		Hígado	6	0,1386	0,1931	0,0050	0,5119	2
		Músculo	6	0,1184	0,1275	0,0050	0,3146	2
		Piel	4	---	---	---	---	4
	LC	Branquia	6	0,1600 *	0,1691	0,0467	0,3544	3
		Cerebro	10	0,3314 *	0,3590	0,0126	0,6861	6
		Hígado	6	0,2816 *	0,3133	0,0600	0,5031	4
		Músculo	6	0,0959	0,0964	0,0050	0,2157	2
		Piel	4	---	---	---	---	4
	BA	Branquia	6	0,0634	---	---	---	5
		Cerebro	10	0,1976 *	0,3042	0,0182	0,5488	7
		Hígado	6	0,3082 *	0,3062	0,0917	0,5248	4
		Músculo	6	0,0698 *	0,0138	0,0600	0,0796	4
		Piel	4	---	---	---	---	4
Se	EBB	Branquia	4	2,6951	0,7662	2,0112	3,5676	---
		Cerebro	8	1,5729	0,8109	0,6535	3,1255	---
		Hígado	5	5,9183	1,4288	4,1702	7,4802	---
		Músculo	6	0,9981	0,6124	0,3204	1,9593	---
		Piel	2	0,8536	0,1844	0,7233	0,9840	---
	LC	Branquia	6	2,7040	1,7054	0,7626	5,2639	---
		Cerebro	10	5,5912	7,8598	0,3776	25,3668	---
		Hígado	6	6,4533	5,1131	0,1914	15,4069	---
		Músculo	6	1,9490	2,4053	0,5825	6,7412	---
		Piel	2	1,1911	0,5574	0,7970	1,5853	---
	BA	Branquia	4	5,0319	4,3256	2,7605	11,5192	---
		Cerebro	9	2,6735	2,2093	0,3654	7,7462	---
		Hígado	6	6,4503	4,4453	0,7954	14,3791	---
		Músculo	6	1,7107	1,2505	0,6935	3,5322	---
		Piel	2	1,4427	0,4133	1,1504	1,7349	---



Figura 10. Media ± Desvío Estándar (DS) de la concentración de Hg y Se en cada tejido evaluado en *M. schmitti*. Comparación entre sitios (EBB: Estuario de Bahía Blanca; LC: balneario La Chiquita; BA: Bahía Anegada) y en cada uno de ellos entre sexos y tallas. *: valor no detectable; n: cantidad de datos. Las barras sin DS corresponden a un único valor y la ausencia de barra indica ausencia de muestra.

A partir de los resultados se puede observar que, en las branquias el registro más alto de concentración de Hg fue identificado en un ejemplar juvenil hembra de LC (0,354 mg/kg). Si bien más del 50% de las muestras de branquias totales sin diferenciar entre tallas y sexos, registraron valores de Hg por debajo del LDM, con los valores detectables se observó una tendencia de mayores concentraciones en LC y en los ejemplares juveniles. El valor máximo de concentración de Se en branquias se encontró en un ejemplar juvenil macho de BA (11,52 mg/kg). No se evidenciaron diferencias estadísticas significativas en los niveles de Se en las branquias totales entre los sitios ($H= 1,52$; $p= 0,46$), entre juveniles y adultos en ninguno de los sitios de muestreo (EBB: $H= 0,20$, $p > 0,99$; LC: $H=0,21$, $p= 0,8$; BA: $H= 0,00$, $p > 0,99$), y tampoco juveniles entre sitios ($H= 1,94$, $p= 0,42$) y adultos entre sitios ($H= 0,60$, $p= 0,86$). Sin embargo, se puede observar una tendencia a mayores concentraciones de Se en BA según los valores detectables. Tampoco se observaron diferencias significativas entre sexos en ninguno de los sitios (EBB: $H= 1,80$, $p= 0,5$; LC: $H= 1,19$, $p= 0,4$; BA: $H= 2,40$, $p= 0,33$), ni en los machos ni en las hembras entre los sitios evaluados ($H= 1,44$, $p= 0,51$; $H=1,24$, $p= 0,7$; respectivamente).

En el hígado, el valor máximo de concentración de Hg se encontró en un juvenil hembra de BA (0,524 mg/kg). No se hallaron diferencias significativas entre tallas en el EBB ($H= 2,14$, $p= 0,33$). Más del 50% de las muestras de LC y BA presentaron valores por debajo del LDM por lo cual no se le aplicó estadística. Sin embargo, según los valores detectables se pudo observar una tendencia a mayores concentraciones de Hg en hígado en juveniles hembras tanto en LC como en BA. Con respecto a las concentraciones de Se, se registró el valor máximo en un juvenil hembra de LC (15,40 mg/kg). Se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas ($H= 4,20$, $p= 0,04$) entre sexos con los mayores valores de Se en el hígado de las hembras totales. Por otra parte, no se hallaron diferencias significativas en los niveles de Se en hígado entre los sitios de muestreo ($H= 0,01$, $p= 0,99$), entre tallas en ninguno de los tres sitios (EBB: $H= 2,0$ $p= 0,4$; LC: $H= 0,00$ $p > 0,99$; BA: $H= 0,21$, $p= 0,8$), los juveniles entre sitios ($H= 0,00$, $p > 0,99$) y los adultos entre sitios ($H= 2,40$, $p= 0,46$), como tampoco, entre sexos en cada uno de los sitios (EBB: $H= 0,5$, $p= 0,8$; LC: $H= 3,86$, $p= 0,1$; BA: $H= 0,05$, $p > 0,99$), entre machos entre sitios ($H= 2,30$, $p= 0,35$) y entre hembras entre sitios ($H= 1,29$, $p= 0,6$), sin embargo, es posible observar una tendencia a mayores concentraciones de Se en LC y BA.

En relación al músculo, se registró el valor máximo de Hg en un adulto macho del EBB (0,314 mg/kg). No se detectaron diferencias significativas entre juveniles y adultos en el EBB ($H= 2,14$, $p= 0,16$) y en LC ($H= 0,21$, $p= 0,66$), como así tampoco, entre los mencionados sitios para juveniles ($H= 0,0$, $p > 0,99$), y para adultos ($H= 1,5$, $p= 0,66$). En BA más del 50% de las muestras mostraron valores por debajo del LDM. A pesar de todo lo mencionado anteriormente, en base a los valores detectables, se observó una tendencia a mayores concentraciones de Hg en el EBB. Debido a la elevada cantidad de datos ND, no se pudo evaluar diferencias estadísticas en las concentraciones de Hg entre sexos. La concentración de Se en músculo alcanzó el valor máximo en un juvenil hembra de LC (6,74 mg/kg). La tendencia observada fue mayores niveles de Se en LC, aunque no se observaron diferencias estadísticamente significativas en las concentraciones totales del metal en músculo entre los sitios evaluados ($H= 1,45$, $p= 0,48$). Tampoco se observaron diferencias entre tallas en cada uno de los sitios

de muestreo (EBB: $H= 0,09$, $p > 0,99$; LC: $H= 0,86$, $p= 0,53$; BA: $H= 3,43$, $p= 0,13$), en los juveniles entre sitios ($H= 2,27$, $p= 0,34$) y en los adultos entre sitios ($H= 0,6$, $p= 0,86$). Finalmente, no se detectaron diferencias estadísticas entre sexos en cada uno de los sitios (EBB: $H= 0,21$, $p= 0,66$; LC: $H= 0,43$, $p= 0,7$; BA: $H= 1,29$, $p= 0,4$), como tampoco entre sitios tanto para los machos ($H= 2,3$, $p= 0,33$) como las hembras ($H= 0,22$, $p= 0,93$).

En el tejido cerebral, el valor máximo de Hg registrado fue en un juvenil hembra de LC (0,686 mg/kg). Si bien más del 50% de las muestras en los tres sitios evaluados presentaron concentraciones de dicho metal por debajo del LDM, se pudo observar una tendencia a concentraciones más altas en LC, y de la misma manera los valores indican incrementos en los juveniles. Por último, en lo referente al Se, el valor máximo se registró en un juvenil macho de LC (25,36 mg/kg). No se hallaron diferencias significativas en las concentraciones totales de Se entre los sitios evaluados ($H= 1,61$, $p= 0,44$), entre juveniles y adultos en el EBB ($H= 0,05$, $p > 0,99$), LC ($H= 0,07$, $p= 0,88$) y BA ($H= 0,15$, $p= 0,88$), como tampoco en los juveniles entre sitios ($H= 1,07$, $p= 0,58$) y en los adultos entre sitios ($H= 1,80$, $p= 0,83$). Con respecto a los sexos, no se hallaron diferencias significativas en las concentraciones totales entre machos y hembras ($H= 0,19$, $p= 0,66$), entre sexos en cada uno de los sitios (EBB: $H= 0,08$, $p= 0,88$; LC: $H= 0,1$, $p= 0,84$; BA: $H= 0,0$, $p > 0,99$), entre machos entre sitios ($H= 0,73$, $p= 0,69$) y entre hembras entre sitios ($H= 0,75$, $p= 0,71$).

En la piel, la totalidad de los datos mostraron niveles de Hg por debajo del LDM. En lo referente al Se, se registró el valor máximo en un juvenil hembra de BA (1,73 mg/kg), sitio de muestreo que al mismo tiempo muestra una tendencia a mostrar los mayores niveles. No se hallaron diferencias significativas en las concentraciones totales entre sitios ($H= 2,57$, $p= 0,4$), ni entre machos y hembras sin diferenciar en sitios ($H= 0,43$, $p= 0,7$). No se pudo evaluar diferencias entre tallas ya que todos los ejemplares muestreados fueron juveniles.

Teniendo en cuenta el promedio de los valores detectables se puede establecer el siguiente orden de los niveles de Hg en los diferentes tejidos en cada sitio de muestreo:

EBB: músculo (33%ND) > hígado (33%ND) > branquias (66%ND) > cerebro (80%ND)

LC: cerebro (66%ND) > hígado (66%ND) > branquias (50%ND) > músculo (33%ND)

BA: cerebro (70%ND) > hígado (66%ND) > músculo (66%ND) > branquias (83%ND)

Asimismo, se puede establecer el siguiente orden de los niveles de Se (valores detectables en el 100% de las muestras analizadas) para cada sitio:

EBB: hígado > branquias > cerebro > músculo

LC: hígado > cerebro > branquias > músculo

BA: hígado > branquias > cerebro > músculo

En una evaluación global de los valores detectables de los metales evaluados en los diferentes sitios, sin diferenciar en tallas, sexo y tejidos, se observó una tendencia a mayores concentraciones de Hg (0,2257

$\pm 0,2338$ mg/kg) y Se ($4,1644 \pm 5,3890$ mg/kg) en LC, seguido por BA ($0,1765 \pm 0,2238$ mg/kg para Hg y $3,5571 \pm 3,3816$ mg/kg para Se) y por último, el EBB con las concentraciones más bajas ($0,1386 \pm 0,1484$ mg/kg para Hg y $2,4260 \pm 2,0485$ mg/kg para Se).

Correlación de metales respecto al largo y peso

A partir de los resultados de Hg y Se en los diferentes tejidos, se analizaron las correlaciones entre los niveles de los metales y los datos correspondientes a largo total y peso total de los especímenes ictícolas. De estas correlaciones, que fueron en su totalidad estadísticamente no significativas o bien no pudieron llevarse a cabo, se destaca la correlación negativa entre los niveles de Se en hígado y el largo y peso total ($r = -0,84$; $p = 0,07$ y $r = -0,8$; $p = 0,10$, respectivamente) para los individuos del EBB. Sobre las variables evaluadas no se detectaron en general correlaciones, lo que puede ser explicado por la poca cantidad de datos que se tuvo, no permitiendo ello establecer una verdadera relación de la concentración de metales con el tamaño de los ejemplares de gatuzo.

Correlación entre Hg y Se para cada tejido

Se analizaron las correlaciones entre las concentraciones de Hg y Se en cada uno de los tejidos evaluados sin diferenciar en sexo, talla y sitio de muestreo debido a que en muchos casos la cantidad de datos no detectables fue mayor al 50%. No se observó correlación entre las concentraciones de ambos metales en ninguno de los tejidos (branquias: $r = 0,000001$, $p = 1$; hígado: $r = 0,092$, $p = 0,8$; músculo: $r = 0,71$, $p = 0,13$; cerebro: $r = 0,61$, $p = 0,08$).

Agua de mar

Concentración de metales en material particulado en suspensión

La distribución espacial de las concentraciones medias y desvíos estándar de Hg y Se obtenidas en el MPS se muestran en la Tabla 8 y en la Figura 11. A partir de estos resultados, es posible identificar una tendencia a mayores concentraciones de Hg en el EBB con respecto a LC y BA ($H = 2,05$, $p = 0,43$). En el caso del Se, presentó mayores concentraciones en el EBB respecto de LC y BA, con diferencias estadísticas significativas ($H = 4,59$, $p = 0,04$).

Tabla 8. Concentración de Hg y Se en el MPS correspondiente a los tres sitios de muestreo (EBB: Estuario de Bahía Blanca; LC: balneario La Chiquita; BA: Bahía Anegada). N: número de muestras; DS: desvío estándar; ND: número de muestras con concentraciones menores al LDM.

Elemento	Sitio de muestreo	MPS					
		N	Promedio (mg/kg)	DS	Mínimo	Máximo	ND
Hg	EBB	8	0,7912	0,8071	0,0075	2,2784	2
	LC	2	0,0181	---	---	---	1
	BA	1	0,1327	---	---	---	---
Se	EBB	8	2,2424	1,9369	0,4000	5,4947	---
	LC	2	0,4000	0,0000	0,4000	0,4000	---
	BA	1	0,4000	---	---	---	---

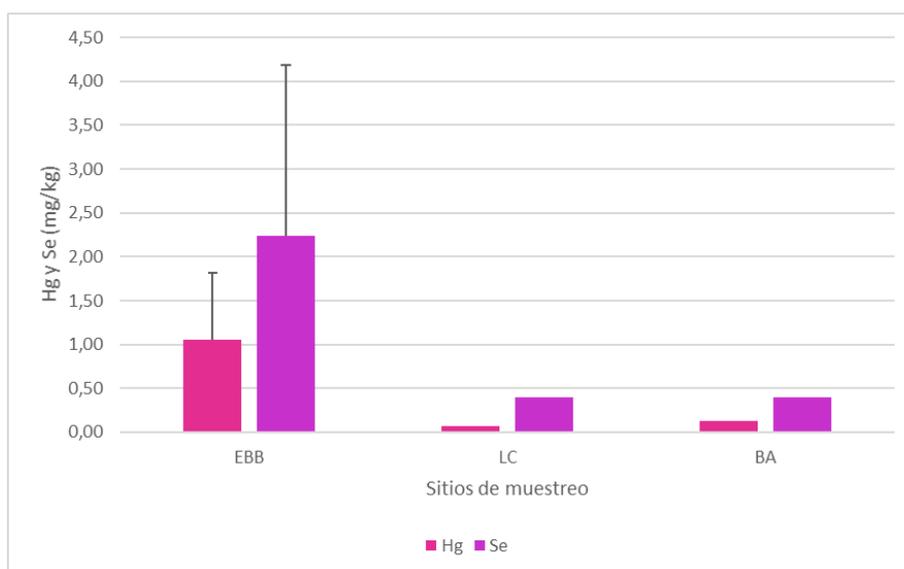


Figura 11. Media \pm Desvío Estándar (DS) de la concentración de Hg y Se (mg/kg) en el MPS en los distintos sitios de muestreo. EBB: Estuario de Bahía Blanca; LC: balneario La Chiquita; BA: Bahía Anegada. Las barras sin desvíos estándar correspondientes a Hg en LC y BA, y Se en BA corresponden a un único valor.

Sedimento

Granulometría

Los resultados correspondientes a la determinación de la granulometría en los distintos sitios de muestreo se pueden observar en la Tabla 9 y la Figura 12. Se encontraron diferencias significativas entre algunos de los sitios ($H= 8,42$, $p= 0,0031$). Los contrastes a posteriori mostraron un mayor porcentaje de fracción fina en el EBB respecto de LC, mientras que BA no mostró diferencias respecto de los otros dos sitios.

Tabla 9. Distribución granulométrica para cada sitio de muestreo con sus respectivos promedios (porcentaje). EBB: Estuario de Bahía Blanca; LC: balneario La Chiquita; BA: Bahía Anegada; FF: fracción fina; FG: fracción gruesa; N: número de muestras; DS: desvío estándar.

Sitio de muestreo	Fracción	Promedio	DS	N
EBB	FF	70,6113	28,3162	8
	FG	29,3913	28,3192	
LC	FF	0,4570	0,2786	2
	FG	99,5430	0,2786	
BA	FF	37,0333	14,2104	4
	FG	62,9700	14,2138	

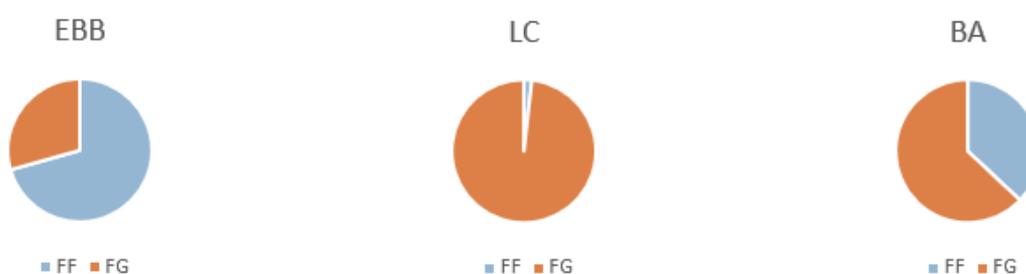


Figura 12. Promedio del porcentaje de la composición granulométrica en cada sitio de muestreo. EBB: Estuario de Bahía Blanca; LC: balneario La Chiquita; BA: Bahía Anegada; FF: fracción fina; FG: fracción gruesa.

Materia orgánica

En la Tabla 10 se muestran para cada sitio de muestreo las concentraciones de materia orgánica en los sedimentos para un total de 14 muestras analizadas. Se encontraron diferencias significativas entre sitios ($H= 9,77$, $p=0,0004$), presentando mayor porcentaje de materia orgánica los sedimentos del EBB respecto de los de LC y BA, y sin diferencias entre estos dos últimos sitios.

Tabla 10. Contenido de materia orgánica (%) en los sedimentos de los distintos sitios de muestreo. Promedio y desvío estándar (DS). EBB: Estuario de Bahía Blanca; LC: balneario La Chiquita; BA: Bahía Anegada; N: número de muestras. Diferentes letras indican diferencias significativas ($p < 0,05$).

Materia Orgánica			
Sitio de muestreo	Promedio	DS	N
EBB	16,3317 ^A	12,4842	8
LC	0,5344 ^B	0,0608	2
BA	1,2041 ^B	0,8935	4

Concentración de metales en sedimento

La concentración de Hg y Se en las 14 muestras de sedimento evaluadas para los tres sitios de muestreo mostraron diferentes variaciones (Tabla 11, Figura 13). Para el Hg no se encontraron diferencias estadísticamente significativas ($H= 0,65$, $p= 0,7553$) entre los tres sitios de muestreo, aunque pudo observarse una tendencia a mayores concentraciones de Hg en LC seguido por el EBB y último BA.

Con respecto al Se, solo 2 de las 14 muestras de sedimento registraron valores por encima del LDM, correspondiendo a una muestra del EBB y una muestra de BA.

Tabla 11. Concentración de Hg y Se en muestras de sedimentos de los sitios EBB: Estuario de Bahía Blanca; LC: balneario La Chiquita; BA: Bahía Anegada. N: número de muestras; DS: desvío estándar; ND: número de muestras con valores < LDM.

<i>Sedimento</i>							
<i>Elemento</i>	<i>Sitio de muestreo</i>	<i>N</i>	<i>Promedio (mg/kg)</i>	<i>DS</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Máximo</i>	<i>ND</i>
Hg	EBB	8	0,3605	0,2751	0,0700	0,6958	---
	LC	2	0,6290	0,6868	0,1434	1,1146	---
	BA	4	0,2741	0,2648	0,0700	0,6262	---
Se	EBB	8	0,7800	---	---	---	7
	LC	2	---	---	---	---	2
	BA	4	0,3774	---	---	---	3

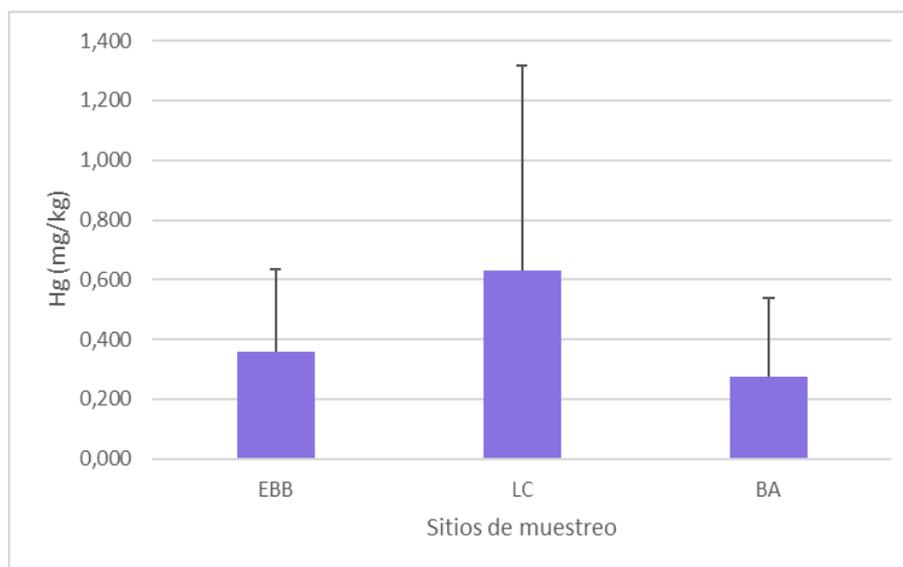


Figura 13. Media \pm Desvío Estándar (DS) de la concentración de Hg (mg/kg) en el sedimento en los distintos sitios de muestreo. EBB: Estuario de Bahía Blanca; LC: balneario La Chiquita; BA: Bahía Anegada.

A partir de los resultados de Hg y Se en el sedimento, se analizaron las correlaciones entre los niveles de los metales y los datos correspondientes a composición granulométrica y contenido de materia orgánica. De estas correlaciones, que fueron en su totalidad estadísticamente no significativas o no pudieron llevarse a cabo, solo se destaca la posible relación entre los niveles de Hg en el sedimento y el contenido de materia orgánica ($r= 0,77$, $p= 0,22$) para los sedimentos de BA.

Factor de bioacumulación/bioconcentración

Los resultados obtenidos para el BSAF para Hg (Tabla 12) en la mayoría de los tejidos analizados en los sitios de muestreo sugieren que estos actúan como no concentradores ($BSAF < 1$). En el caso específico del hígado y cerebro en el sitio BA, si bien se tiene un número muy bajo de muestras, los datos preliminares podrían indicar que ambos tejidos están actuando como micro-concentradores ($1 < BSAF < 2$) de este metal; más estudios a futuros son necesarios.

Tabla 12. Factor de bioacumulación biota-sedimento (BSAF) para el Hg en cada tejido. Media \pm Desvío Estándar (DS) correspondiente a los factores calculados para cada dato. EBB: Estuario de Bahía Blanca; LC: balneario La Chiquita; BA: Bahía Anegada; N: cantidad de datos; J: cantidad de ejemplares juveniles; A: cantidad de ejemplares adultos. El número en negrita corresponde un único valor.

Tejidos	BSAF Hg					
	EBB		LC		BA	
	Media \pm DS	N	Media \pm DS	N	Media \pm DS	N
branquias	0,17 \pm 0,04	2 (J:1 A:1)	0,3 \pm 0,32	3 (J:3)	0,33	1 (J:1)
hígado	0,74 \pm 0,90	5 (J:4 A:1)	0,54 \pm 0,6	2 (J:2)	1,60 \pm 1,6	2 (J:2)
músculo	0,78 \pm 0,53	4 (J:3 A:1)	0,27 \pm 0,16	4 (J:2 A:2)	0,36 \pm 0,07	2 (J:2)
cerebro	0,14 \pm 0,12	2 (J:2)	0,63 \pm 0,69	4 (J:3 A:1)	1,02 \pm 1,58	3 (J:3)

Los valores de FBC de cada tejido respecto al MPS para cada metal y sitio de muestreo se muestran en la Tabla 13. Evaluando los FBC para el Hg se puede afirmar que LC exhibe los valores más elevados entre los sitios muestreados, destacándose particularmente el cerebro y el hígado. El siguiente orden se halló para el Hg en todos los tejidos: LC>BA>EBB.

Por otro lado, para el Se, los FBC de cada tejido respecto al MPS se distribuyeron de la misma manera que el Hg (FBC: LC>BA>EBB), a excepción de las branquias que tuvo un orden diferente: FBC branquias: BA>LC>EBB.

Tabla 13. Factores de Bioconcentración desde la fracción particulada (FBC) para el Hg y Se en cada tejido. Cada valor corresponde al promedio de los factores calculado para cada dato detectado más su desvío estándar. EBB: Estuario de Bahía Blanca; LC: balneario La Chiquita; BA: Bahía Anegada. El número en negrita corresponde a un único valor.

Tejidos	EBB		LC		BA	
	FBC Hg	FBC Se	FBC Hg	FBC Se	FBC Hg	FBC Se
branquias	0,05 \pm 0,01	1,20 \pm 0,34	12,52 \pm 13,23	6,76 \pm 4,26	0,48	12,58 \pm 10,81
hígado	0,21 \pm 0,25	2,64 \pm 0,63	22,02 \pm 24,51	16,13 \pm 12,78	2,32 \pm 2,30	16,12 \pm 11,11
músculo	0,22 \pm 0,15	0,44 \pm 0,27	11,06 \pm 6,65	4,87 \pm 6,01	0,52 \pm 0,10	4,27 \pm 3,12
cerebro	0,04 \pm 0,03	0,70 \pm 0,36	25,92 \pm 28,08	13,97 \pm 19,65	1,49 \pm 2,29	6,68 \pm 5,52

Evaluaciones de riesgo

Las concentraciones de Hg en músculo no excedieron en ningún caso el límite máximo 1,0 µg/g establecido a nivel nacional (CAA, 2023) e internacional (WHO, 1985, 1989) para consumo humano.

Los resultados I_{geo} para Hg en el EBB y BA mostraron valores inferiores a 0, lo que indica la ausencia de contaminación en los sedimentos. Sin embargo, en el caso de LC, el valor del I_{geo} fue mayor que 0 pero menor que 1, lo que sugiere una contaminación desde ausente hasta moderada en los sedimentos. No se pudo calcular el I_{geo} para las concentraciones de Se en sedimento en ninguno de los sitios de muestreo ya que más del 50% de los datos dieron por debajo del LDM.

Según los SQGs para los ecosistemas estuarinos, los valores de Hg se encontraron entre TEL y PEL en el 62,5% de las muestras en el EBB y en el 50% de las muestras en BA indicando para ambos sitios efectos adversos ocasionales. Con respecto a las dos muestras de LC, una de ellas se encontró por encima del PEL (1,11) indicando efectos adversos frecuentes, y la otra entre TEL y PEL (0,14) indicando efectos adversos ocasionales.

DISCUSIÓN

Concentración diferencial de Hg y Se en los diferentes tejidos ictícolas

El presente trabajo aporta los primeros resultados de concentración de ambos metales para el balneario La Chiquita y los primeros en peces marinos para Bahía Anegada. Por otro lado, datos previos de Hg en peces del Estuario de Bahía Blanca, permiten detectar variaciones respecto a los datos actuales. Además, tampoco se cuenta con información previa respecto de las concentraciones de Se en el área.

Las concentraciones de Hg en músculo no excedieron en ningún caso los límites máximos establecidos a nivel nacional e internacional (CAA, 2023; WHO, 1985, 1989). En el EBB, los resultados de Hg obtenidos en este estudio fueron similares a valores previos (La Colla et al. 2019, 2021) e históricos (Marcovecchio et al., 1991; Marcovecchio y Moreno 1992; Marcovecchio y Moreno 1993; Marcovecchio, 2004). Respecto de otros ambientes costeros, las concentraciones de Hg en el tejido muscular de los tres sitios de muestreo fueron inferiores a las registradas por Viana et al. (2005) para la misma especie (*M. schmitti*) en la costa uruguaya del Estuario del Río de la Plata (valores de dos ejemplares iguales a 0,30 y 0,52 mg/kg). Comparando con otras especies de similares hábitos, las concentraciones de Hg y Se en tejido muscular del EBB, LC y BA mostraron ser más altas que las descritas por Avigliano et al. (2019) para *Prochilodus lineatus* (sábalo) en el Estuario del Río de la Plata (Hg: <LOD; Se: $0,46 \pm 0,16$ mg/kg). En contraste, los niveles de Hg fueron inferiores a los registrados por Mársico et al. (2007) para tres especies de tiburones en la Costa Sur de Brasil, así como por Escobar Sánchez et al. (2011) en *Prionace glauca* (tiburón azul) en Baja California Sur México ($1,39 \pm 1,58$ mg/kg). En cuanto a los niveles de Se en el tejido muscular, estos fueron mayores en comparación con los informados en el estudio mencionado anteriormente ($0,10 \pm 0,05$ mg/kg) (Escobar Sánchez et al., 2011).

Las concentraciones de Hg en hígado en ejemplares capturados en el EBB en este estudio fueron más bajas en comparación con lo informado por Marcovecchio et al. (1991) para la misma especie. Sin embargo, los niveles de Hg hallados en los sitios evaluados resultaron ser más altos que los reportados por Viana et al. (2005) en la costa uruguaya del Río de la Plata para el hígado de gatuzo (valores de dos ejemplares muestreados iguales a 0,09 y 0,12 mg/kg). Por su parte, en relación a este metal en branquias se observó que las concentraciones en los ejemplares evaluados para el EBB fueron menores que las reportadas por La Colla et al. (2019) previamente. Las concentraciones de Hg y Se encontradas en branquias y en hígado de *M. schmitti* en todos los sitios evaluados en este trabajo resultaron ser mayores que los valores reportados para ambos metales en los mismos tejidos para *Prochilodus lineatus* en el Estuario del Río de la Plata (Hg branquias: <LOD; Hg hígado: $0,051 \pm 0,052$ mg/kg; Se branquias: $1,11 \pm 0,34$ mg/kg; Se hígado: $1,75 \pm 0,52$ mg/kg) (Avigliano et al., 2019).

En lo que respecta al cerebro, este trabajo presenta los primeros valores de metales en dicho tejido para peces del mar argentino. Comparaciones a nivel internacional indicaron que las concentraciones de Hg y Se halladas en los ejemplares de gatuzo de los sitios LC y BA superaron los niveles descritos por

Burger et al. (2013) para *Pomatomus saltatrix* (anchoa de banco) en la Costa Atlántica de Nueva Jersey (Hg: $0,09 \pm 0,01$ mg/kg; Se: $0,36 \pm 0,03$ mg/kg). En el presente trabajo el Se registró los niveles más elevados en hígado y cerebro en ejemplares de LC (máximos de 15,40 mg/kg y 25,36 mg/kg, respectivamente).

Finalmente, el último tejido evaluado fue la piel, el cual en todos los ejemplares muestreados presentaron concentraciones de Hg inferiores al LDM. Sin embargo, los niveles de Se detectados en este estudio fueron superiores a lo informado por Burger et al. (2013) para *Pomatomus saltatrix* ($0,71 \pm 0,06$ mg/kg). La variación en la concentración de los metales evaluados en los diferentes tejidos que se observó durante la investigación puede deberse a distintos factores como el metabolismo específico que sufre el metal en el organismo, el tipo de tejido considerado, los hábitos alimentarios, la posición en la cadena trófica (Henry et al., 2004; Uysal et al., 2008) y las fuentes potenciales de este metal derivadas de numerosas actividades humanas (La Colla et al., 2021).

Los metales analizados presentaron los máximos valores en hígado, el cual actúa como órgano blanco debido a su capacidad concentradora y en especial en el metabolismo de metales no esenciales (Aizpún et al., 2003); como por ejemplo el rol de detoxificación del Hg. Es por ello que se emplea dicho órgano para el monitoreo de metales en ambientes acuáticos. Sin embargo, el músculo es comúnmente analizado dado que los filets de pescado representan una fuente de alimentación muy importante para el hombre por sus propiedades nutritivas (Henry et al., 2004), y el consumo humano generalmente es mayor en poblaciones costeras.

Metales en el material particulado en suspensión del agua de mar y su relación con índices evaluadores de riesgo

Aunque no se identificaron diferencias estadísticas significativas en las concentraciones de Hg en el MPS entre los distintos sitios de muestreo, se observa una tendencia hacia concentraciones más altas en el EBB. Los valores medios de concentración de Hg encontrados en este estudio para el EBB son mayores que los informados por La Colla et al. (2019) ($0,16 \pm 0,24$ mg/kg); y similares a los reportados para el Río Negro ($1,0 \pm 1,1$ mg/kg) (La Colla et al., 2023). En comparación a este último estudio, los niveles de Hg registrados en el MPS de LC y BA fueron inferiores a los del Río Negro.

Las concentraciones de Hg en MPS registradas en este estudio se encuentran significativamente por debajo de los niveles observados en otros ambientes costeros del mundo, como es caso del Estuario del Tajo en Portugal (Cesário et al., 2018) o de la costa portuguesa (Santos-Echeandía et al., 2012). No se registran trabajos científicos donde hayan determinado la concentración de Se en el MPS para realizar comparaciones con los datos actuales, no obstante, podemos sugerir que debido a los elevados niveles de Hg y Se en el EBB (La Colla et al., 2019) con respecto a los demás sitios, dichos metales podrían estar ingresando recientemente al sistema.

Si bien los niveles más altos de Hg en el MPS se detectaron en el EBB, este sitio exhibió los valores más bajos de FBC a partir de la fracción particulada respecto a todos los tejidos analizados, mientras

que LC registró los FBC máximos. En este último sitio, a su vez los FBC más elevados se detectaron en hígado y cerebro. Respecto al Se, los valores de FBC a partir del MPS presentaron los valores más elevados en hígado y cerebro en LC; y en hígado y branquias en BA. Por lo tanto, es evidente que el hígado, el cerebro y en menor medida las branquias, tienen mayor facilidad para bioconcentrar dichos metales desde la fracción particulada.

Metales en el sedimento y su relación con índices evaluadores de riesgo

Las mayores concentraciones de Hg en el sedimento del sitio LC respecto a los otros dos, no pueden ser explicados en base a la información obtenida. Este balneario con incipiente desarrollo turístico, muy buscado para la actividad pesquera deportiva, y de cara al mar abierto, podría estar recibiendo aportes de este metal desde regiones lejanas por acción del viento. Estudios a futuro son necesarios. Los niveles de Hg, cuando las concentraciones fueron medibles, indicaron para todos los sitios evaluados que son superiores a los reportados en estudios previos para: el EBB (La Colla et al., 2021), el Estuario del Río de la Plata (Avigliano et al., 2019), el Río Negro (La Colla et al., 2023) y la Bahía de Bohai en China (Gao et al., 2021), aunque son notablemente inferiores a los reportados por Sunderland et al. (2006) para la Bahía de Fundy en Canadá. Por su parte, el Se con un alto porcentaje de muestras con valores no detectables (entre 25 y 100%) en los sitios evaluados podrían indicar un bajo aporte por actividades antrópicas. Sin embargo, las concentraciones medidas particularmente, en el EBB y BA, fueron muy superiores a aquellas registradas en sedimentos del estuario del Río de la Plata (Avigliano et al., 2019), indicando que deben continuar los estudios a futuro, teniendo en cuenta que son además los primeros datos de este metal en las zonas evaluadas.

Con respecto al BSAF, los tejidos analizados en este estudio estarían demostrando ser no concentradores de Hg en todos los sitios de muestreo, coincidente con los hallazgos de Avigliano et al. (2019) para el hígado y las branquias de *Prochilodus lineatus* en el Estuario del Río de la Plata. Sin embargo, en algunos casos se observó que el cerebro y el hígado podrían estar funcionando como micro-concentradores de este metal, aunque más estudios a futuro son necesarios para corroborar esta tendencia. En el presente estudio, el músculo de los gatuzos en el EBB no estaría actuando como concentrador de Hg. Sin embargo, investigaciones anteriores en *M. schmitti* en el mismo sitio, indicaron que este tejido estaba actuando como macro-concentrador (La Colla et al., 2021), esto podría indicar una posible disminución de los niveles de Hg en este ambiente.

Relación entre la granulometría y el contenido de materia orgánica del sedimento con la concentración de metales en sedimento

La granulometría del sedimento es una característica importante en la evaluación de la distribución de metales. Tanto las sustancias de origen natural como las antropogénicas tienden a asociarse de manera más significativa con la fracción de menor tamaño (Kolarova y Napiórkowski, 2021). Existe una notable

reducción en la concentración de metales conforme aumenta el tamaño de las partículas del sedimento, por ello resulta de particular interés la fracción limo-arcillosa ($< 63 \mu\text{m}$), ya que los sedimentos con un mayor porcentaje de esta fracción tienden a retener una cantidad más significativa de metales. Este fenómeno se atribuye a una relación superficie/volumen más alta, lo que resulta en un mayor número de sitios de unión disponibles (Salomons y Förstner, 1984; Ferrer, 2001; Botté et al., 2013). La literatura menciona que la fracción fina del sedimento es la que presenta mayor contenido de materia orgánica, tal como fue observado en las muestras del EBB, las cuales a su vez mostraron niveles de MO y composición granulométrica similares a registros previos (Serra et al., 2017; Fernández, 2017). Sin embargo, esto no se vio reflejado en el contenido de Hg, dado que las mayores concentraciones se dieron en LC (100 % arena y muy bajo porcentaje de materia orgánica). Nuevamente, más estudios en este sitio costero de la provincia de Buenos Aires son necesarios para interpretar la distribución de Hg o los factores que influyen en su concentración.

Teniendo en cuenta los valores obtenidos de I_{geo} para los sedimentos en los tres sitios evaluados, es de considerar que la costa del sur bonaerense puede caracterizarse como de una contaminación moderada a ausente respecto al Hg y Se; sin embargo, algunas situaciones deben ser consideradas a futuro, particularmente el sitio LC, donde la comparación al mismo tiempo con niveles de calidad mostró que los sedimentos podrían generar efectos adversos frecuentes en la biota.

CONCLUSIONES

- Del análisis de metales en el gatuzo (*M. schmitti*) en tres áreas costeras del sur bonaerense se obtuvieron diferentes distribuciones. El Hg, con un alto porcentaje de valores no detectables, se concentró principalmente en cerebro e hígado en los ejemplares de La Chiquita y Bahía Anegada, mientras que en el Estuario de Bahía Blanca la concentración más significativa fue en músculo e hígado. El Se, presente en todos los tejidos analizados mostró las concentraciones más elevadas en el hígado seguido por branquias y/o cerebro dependiendo del sitio de estudio.
- El presente trabajo muestra los primeros resultados de Se para el área costera del sur bonaerense. En base a ello, es relevante destacar que en comparación con investigaciones en peces realizadas en otras áreas del país y a nivel global, los niveles de Se fueron más altos en todos los tejidos evaluados.
- No se encontró una relación directa del Se con las concentraciones de Hg, a pesar de su reconocido efecto antagonista frente a los efectos tóxicos de este último metal.
- Entre los sitios evaluados respecto al material particulado en suspensión se obtuvieron los mayores niveles Hg y Se en el Estuario de Bahía Blanca sugiriendo ingresos recientes al sistema.
- No se observaron variaciones significativas en los niveles de Hg en el sedimento entre los diferentes sitios, aunque los niveles de Hg siguieron el siguiente orden: La Chiquita > Estuario de Bahía Blanca > Bahía Anegada. Casi la totalidad de las muestras de sedimento mostraron niveles de Se por debajo del LDM.
- El Estuario de Bahía Blanca exhibió sedimentos con un alto contenido de materia orgánica y fracción limo-arcillosa en comparación con La Chiquita y Bahía Anegada. Sin embargo, no se encontraron relaciones entre los niveles de Hg y la fracción fina, ni entre los niveles de Hg y el contenido de materia orgánica.
- En líneas generales, no se pudo arribar a una clara relación en la concentración de Hg en los tejidos analizados en los ejemplares de gatuzo respecto al sedimento en los sitios muestreados (BSAF). Esta misma relación no se pudo establecer para el Se dado que este presentó concentraciones no detectables en las muestras de sedimento. El FBC permite suponer que la fuente a partir del particulado tiene mayor incidencia en hígado y cerebro para ambos metales.
- Las evaluaciones de riesgo mostraron para Hg que los tejidos evaluados de *M. schmitti* en el presente trabajo de tesina, y en particular el músculo, están por debajo de los límites establecidos a nivel nacional e internacional para el consumo humano.
- Los sedimentos en La Chiquita exhiben una contaminación que va desde ausente hasta moderada (I_{geo}), lo que podría producir efectos biológicos adversos ocasionales a frecuentes en el ecosistema marino (TEL-PEL).
- A partir de las conclusiones previamente mencionadas, se rechaza la hipótesis de que la distribución diferencial de Hg y Se en agua y sedimento en sitios con diferente impacto humano

implique diferencias en las concentraciones de ambos metales en tejidos del pez cartilaginoso *M. schmitti*.

- Finalmente, los resultados de esta tesis de grado representan un aporte significativo al conocimiento de Hg en tejidos de peces poco analizados (cerebro, piel) y respecto a datos sobre el Se en las diferentes matrices propuestas. Al mismo tiempo, resulta valiosa la información obtenida en compartimentos bióticos y abióticos en sitios sin o con escasos estudios previos (balneario La Chiquita y Bahía Anegada). Toda esta información constituye una herramienta significativa al momento de evaluar la calidad de un sistema y la sustentabilidad de la biota allí presente.
- Este estudio indica que los niveles de Hg y Se en las costas del sur bonaerense pueden constituir un riesgo ambiental, lo que resalta la necesidad de continuar con el monitoreo de estos metales en el futuro para detectar posibles impactos en los ecosistemas costeros. Se destaca la importancia de utilizar el cerebro como tejido de interés para futuras investigaciones.

BIBLIOGRAFÍA

- Aizpún, J. E., Moreno, V. J., Gerpe, M. S., Miglioranza, K. S. B., Gonzalez, M. y 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 hábitats. Proyecto PNUD/GEF/RLA/99/G31. Acuerdo 082. 43 pp.
- Ali, H. & Khan, E. (2018). Trophic transfer, bioaccumulation, and biomagnification of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in food chains/webs—Concepts and implications for wildlife and human health. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 25(6), 1353-1376.
- Angeletti, S. (2017). Efecto bioturbador del cangrejo *Neohelice granulata* sobre la distribución y transporte de sedimento en ambientes intermareales próximos al límite sur de su distribución geográfica: Un estudio poblacional comparado. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional del Sur, 190p.
- Ansari, T. M., Marr, I. L. & Tariq, N. (2004). Heavy metals in marine pollution perspective-a mini review. *Journal of Applied Sciences*, 4(1), 1-20.
- 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.
- Arcagni, M., Rizzo, A., Juncos, R., Pavlin, M., Campbell, L. M., Arribére, M. A., Horvat, M. & Ribeiro Guevara, S. (2017). Mercury and selenium in the food web of Lake Nahuel Huapi, Patagonia, Argentina. *Chemosphere*, 166, 163–173.
- Avigliano, E., Monferrán, M. V., Sánchez, S., Wunderlin, D. A., Gastaminza, J. & Volpedo, A. V. (2019). Distribution and bioaccumulation of 12 trace elements in water, sediment and tissues of the main fishery from different environments of the La Plata Basin (South America): risk assessment for human consumption. *Chemosphere*, 236, 124394.
- Belleggia, M., Figueroa, D. E., Sánchez, F. & Bremec, C. (2011). The feeding ecology of *Mustelus schmitti* in the southwestern Atlantic: geographic variations and dietary shifts. *Environmental Biology of Fishes*, 95(1), 99–114.
- Bernasconi, J. F., Collier, M., Suarez, M., Perier, R. & Di Giacomo, E. (2022). Características de historia de vida del tiburón gatuzo, *Mustelus schmitti*, en el Golfo San Matías, Argentina. *Revista de Biología Marina y Oceanografía*, 57, 29-48.
- Botté, S. E., Marcovecchio, J. E., Fernandez Severini, M. Da., Negrin, V. L., Panebianco, M. V., Panebianco, V., Simonetti, P., Buzzi, N. y Delucchi, F. (2013). Ciclo de metales pesados. En J. Marcovecchio y R. H. Freije (Comps.), *Procesos químicos en estuarios* (págs. 227-258). Bahía Blanca: Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional.
- Burger, J., Jeitner, C., Donio, M., Pittfield, T. & Gochfeld, M. (2013). Mercury and selenium levels, and selenium:mercury molar ratios of brain, muscle and other tissues in bluefish (*Pomatomus saltatrix*) from New Jersey, USA. *Science of The Total Environment*, 443, 278–286.
- CAA, (2023). Código Alimentario Argentino. <https://www.argentina.gob.ar/anmat/codigoalimentario> CAPITULO VI, Artículo 451 (Res 626, 13/08/1986).
- Cairo, S., Costa, M. H., Ramos, T. B., Fernandes, F., Silveira, N., Coimbra, A., et al., (2005). Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: an index analysis approach. *Ecol. Indic.*, 5 (2), 151–169.
- Cai, Y. (2005). Bioaccumulation of mercury in pelagic fishes in NW Gulf of Mexico. Tesis de Maestría, E.U.A., 74p.
- CCME, Canadian Council of Ministers of the Environment (1999). Canadian Environmental Quality Guidelines.
- Cesário, R., Mota, A. M., Caetano, M., Nogueira, M. & Canário, J., (2018). Mercury and methylmercury transport and fate in the water column of Tagus estuary (Portugal). *Mar. Pollut. Bull.* 127, 235–250.
- 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.

- Cortés, F., Jaureguizar, A. J., Menni, R. C. & Guerrero, R. A. (2010). Ontogenetic habitat preferences of the narrownose smooth-hound shark, *Mustelus schmitti*, in two Southwestern Atlantic coastal areas. *Hydrobiologia*, 661(1), 445–456.
- da Silva, C. P., da Silveira, E. L., Seremeta, D. C. H., dos Santos Matos, D. G., Vaz-dos-Santos, A. M. & de Campos, S. X. (2021). Bioaccumulation and bioconcentration of metals in Characidae from a Neotropical river basin under anthropic activities. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 38434–38447.
- Dallinger, R. (1993). Strategies of metal detoxication in terrestrial invertebrates. In: Dallinger, R., Rainbow, P.S. (Eds.), *Ecotoxicol. Met. Invertebr.* Lewis Publ, Boca Raton, USA.
- 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.
- De Souza Machado, A. A., Spencer, K., Kloas, W., Toffolon, M. & Zarfl, C. (2016). Metal fate and effects in estuaries: a review and conceptual model for better understanding of toxicity. *Sci. Total Environ.*, 541, 268–281.
- Di Rienzo J. A., Casanoves F., Balzarini M. G., Gonzalez L., Tablada M., Robledo C. W. InfoStat versión 2020. Centro de Transferencia InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. URL <http://www.infostat.com.ar>
- EPA, 1994. In: Martin, T.D., Martin, E.R. (Eds.), *Method 200.7: Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati.
- EPA, 2000. Guidance for data quality assessment. In: *Practical Methods for Data Analysis*. Office of Environmental Information, Washington, DC (EPA QA/G-9, QA00 Version).
- Escobar Sánchez, O. M. C. (2010). Bioacumulación y biomagnificación de mercurio y selenio en peces pelágicos mayores de la Costa Occidental de Baja California Sur, México. Tesis de Doctorado, Instituto Politécnico Nacional, 144p.
- Escobar-Sánchez, O., Galván-Magaña, F. & Rosiles-Martínez, R. (2011). Biomagnification of Mercury and Selenium in Blue Shark *Prionace glauca* from the Pacific Ocean of Mexico. *Biological Trace Element Research*, 144, 550–559.
- Fernández, E. M. (2017). Dinámica de Nutrientes, Materia Orgánica y Clorofila a en planicies de marea cubiertas por matas microbianas. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional del Sur, 167p.
- Ferrer, L. A. (2001). Estudio de diversos metales pesados en sedimentos del estuario de Bahía Blanca y sus efectos tóxicos sobre el cangrejo *Chasmagnathus granulata*. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional del Sur, 338p.
- Gao, Y., Qiao, Y., Xu, Y., Zhu, L. & Feng, J. (2021). Assessment of the transfer of heavy metals in seawater, sediment, biota samples and determination the baseline tissue concentrations of metals in marine organisms. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 28764–28776.
- Ghorai, M., Kumar, V., Kumar, V., Al-Tawaha, A. R., Shekhawat, M. S., Pandey, D. K., ... & Dey, A. (2022). Beneficial role of selenium (se) biofortification in developing resilience against potentially toxic metal and metalloid Stress in crops: recent trends in genetic engineering and omics approaches. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 22(2), 2347–2377.
- Henry, F., Amara, R., Courcot, L., Lacouture, D. & Bertho, M. L. (2004). Heavy metals in four species from the French coast of the Eastern English Channel and Southern Bight of the North Sea. *Environment International*, 30(5), 675–683.
- Hoya-Flórez, J., Estrada-Posada, A. & Yepes-Blandón, J. (2022). Selenium use in aquatic organisms. A review. *Intropica*, 17(1), 97–113.
- Hübner, R., Astin, K.B. & Herbert, R.J. (2009). Comparison of sediment quality guidelines (SQGs) for the assessment of metal contamination in marine and estuarine environments. *J. Environ. Monit.*, 11(4), 713–722.
- Islam, M. S., Ahmed, M. K., Raknuzzaman, M., Habibullah-Al-Mamun, M. & Islam, M. K. (2015). Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecol. Indic.*, 48, 282–291.
- Jitar, O., Teodosiu, C., Oros, A., Plavan, G., & Nicoara, M. (2015). Bioaccumulation of heavy metals in marine organisms from the Romanian sector of the Black Sea. *New biotechnology*, 32(3), 369–378.

- 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.
- Khayatzaheh, J. & Abbasi, E. (2010). The effects of heavy metals on aquatic animals. In The 1st International Applied Geological Congress, Department of Geology, Islamic Azad University–Mashad Branch, Iran (Vol. 1, pp. 26-28).
- Kolarova, N. & Napiórkowski, P. (2021). Trace elements in aquatic environment. Origin, distribution, assessment and toxicity effect for the aquatic biota. *Ecohydrology & Hydrobiology*, 21(4), 655-668.
- La Colla, N. S. (2016). Bioacumulación de metales en peces marinos y su distribución en columna de agua, bajo diferentes gradientes en el Estuario de Bahía Blanca. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional del Sur, 240p.
- La Colla, N. S., Botté, S. E. & Marcovecchio, J. E. (2019). Mercury cycling and bioaccumulation in a changing coastal system: From water to aquatic organisms. *Marine Pollution Bulletin* 140: 40–50.
- La Colla, N. S., Botté, S. E., Monteiro, C. E., Cesario, R. I. T., Franco, M. A. & Marcovecchio, J. E. (2020). Mercury cycling in the coastal and open ocean and associated health risks: a global overview. In A. H. Arias & S. E. Botté (Eds.), *Coastal and Deep Ocean Pollution* (pp 83-106). Boca Raton, FL: CRC Press.
- La Colla, N. S., Botté, S. E., Simonetti, P., Negrin, V. L., Serra, A. V. & Marcovecchio, J. E. (2021). Water, sediments and fishes: First multi compartment assessment of metal pollution in a coastal environment from the SW Atlantic. *Chemosphere*, 282, 131131.
- La Colla, N. S., Botté, S. E., Ronda, A. C., Menendez, M. C., Arias, A. H., Vitale, A. J. & Piccolo, M. C. (2023). Insights on metal pollution of a Patagonia watershed: A case study in the lower course of the Negro river, Argentina. *Chemosphere*, 323, 138234.
- Llompert, F. M., Molina, J. M., Cazorla, A. L., Baigún, C. R. & Colautti, D. C. (2010). Pisces, Anegada Bay protected area, Buenos Aires Province, Argentina. *Check List*, 6(4), 579-582.
- López Cazorla, A. C. (1987). Contribución al conocimiento de la ictiofauna marina del área de Bahía Blanca. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de la Plata, 247p.
- López Cazorla, A. C. (2004). Peces. En: C. M. Piccolo y M. S. Hoffmeyer (Eds.), *Ecosistema del estuario de Bahía Blanca*, Bahía Blanca, Argentina, pp. 191–201.
- Lucifora, L. O. (2003). Ecología y conservación de los grandes tiburones costeros de Bahía Anegada, Provincia de Buenos Aires, Argentina. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de Mar del Plata, 347p.
- Marcovecchio, J. E., Moreno, J. V. & Pérez, A. (1986). Bio-magnification of Total Mercury in Bahía Blanca Estuary Shark. *Marine Pollution Bulletin*, 17(6), 276-278.
- Marcovecchio, J. E., Moreno, V. J. & Pérez, A. (1988). Determination of heavy metal concentration in the biota of Bahía Blanca, Argentina. *Science of the Total Environment*, 75: 181-190.
- 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: 263-274.
- Marcovecchio, J. E. y Moreno, V. J. (1992). Evaluación del Contenido de Metales Pesados en Peces de la Bahía Samborombón. *Frente Marítimo*, 12: 139-146.
- 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: 119-130.
- Marcovecchio, J. E. (2004). The use of *Micropogonias furnieri* and *Mugil liza* as bioindicators of heavy metals pollution in La Plata river estuary, Argentina. *Science of the Total Environment*, 323: 219-226.
- Mársico, E. T., Machado, M. E. S., Knoff, M. & São Clemente, S. C. (2007). Total mercury in sharks along the southern Brazilian Coast. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, 59(6), 1593-1596.
- Melo, W. D. (2021). Geography of the Bahía Blanca Estuary. In: S. M. Fiori & Prato Longo P. D. (Eds), *The Bahía Blanca Estuary: ecology and biodiversity* (pp 17-21). Cham, Switzerland: Springer International Publishing
- Molina, J. M. & López Cazorla, A. C. (2011). Trophic ecology of *Mustelus schmitti* (Springer, 1939) in a nursery area of northern Patagonia. *Journal of Sea Research* 65: 381–389.

- Molina, J. M. (2012). La Comunidad íctica de Bahía Anegada: estructura, composición, dinámica poblacional y aspectos biológicos. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional del Sur, 250p.
- Molina, J. M., Blasina, G. E. & Lopez Cazorla, A. C. (2017). Age and growth of the highly exploited narrownose smooth-hound (*Mustelus schmitti*) (Pisces: Elasmobranchii). NOAA's National Marine Fisheries Service. Scientific Publications Office (Editorial). *Fishery Bulletin*, 115(3): 365-379.
- Molina, J. M., Blasina, G. & Lopez Cazorla, A. C. (2021). Ecology and Biology of Fish Assemblages. In: S. Fiori & P. D. Pratolongo (Eds.), *The Bahía Blanca Estuary: Ecology and Biodiversity* (pp. 275-306). Cham, Switzerland: Springer International Publishing.
- Müller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *The Journal of Geology*, 2, 108–118.
- Nilin, J., Moreira, L. B., Aguiar, J. E., Marins, R., Moledode Souza Abessa, D., Cruz Lotufo, T. M. D., et al. (2013). Sediment quality assessment in a tropical estuary: The case of Ceara' River, Northeastern Brazil. *Marine Environmental Research*, 91, 89–96.
- Perillo, G. M. E. y Piccolo, M. C. (2004). ¿Qué es el estuario de Bahía Blanca?. *Ciencia Hoy*, 14(81), pp. 8-15.
- Peterson, S. A., Ralston, N. V. C., Whanger, P. D., Oldfield, J. E. & Mosher, W. D. (2009). Selenium and Mercury Interactions with Emphasis on Fish Tissue. *Environmental Bioindicators*, 4(4), 318–334.
- Piccolo, M. C., Perillo, G. M. E. y 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.
- PIM, (2016). Programa Integral de Monitoreo. <https://cte.controlambiental.bahia.gob.ar/pim/>
- PIM, (2020). Programa Integral de Monitoreo. <https://cte.controlambiental.bahia.gob.ar/pim/>
- PIM, (2021). Programa Integral de Monitoreo. <https://cte.controlambiental.bahia.gob.ar/pim/>
- Pollom, R., Barreto, R., Charvet, P., Chiaramonte, G.E., Cuevas, J.M., Herman, K., Montealegre-Quijano, S., Motta, F., Paesch, L. & Rincon, G. (2020). *Mustelus schmitti*. The IUCN Red List of Threatened Species 2020: e.T60203A3092243.
- Rajaram, R., Ganeshkumar, A., & Vinothkannan, A. (2020). Health risk assessment and bioaccumulation of toxic metals in commercially important finfish and shellfish resources collected from Tuticorin coast of Gulf of Mannar, Southeastern India. *Marine Pollution Bulletin*, 159, 111469.
- Raymond, L. J. & Ralston, N. V. (2004). Mercury: selenium interactions and health implications. *Seychelles Medical and Dental Journal*, 7(1), 72-77.
- Ridgway, J. & Shimmiel, G. (2002). Estuaries as Repositories of Historical Contamination and their Impact on Shelf Seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55(6), 903–928.
- Rodríguez Gutiérrez, J., Galván Magaña, F., Jacobo Estrada, J., Arreola Mendoza, J., Sujitha, S. B. & Jonathan, M. P. (2020). Mercury–selenium concentrations in silky sharks (*Carcharhinus falciformis*) and their toxicological concerns in the Southern Mexican Pacific. *Marine Pollution Bulletin*, 153, 111011.
- Rolón, E., Rosso, J. J., Mabragaña, E., Tripodi, P., Bavio, M., Bidone, C., Volpedo, A. V. & Avigliano, E. (2022). Distribution and accumulation of major and trace elements in water, sediment, and fishes from protected areas of the Atlantic Rainforest. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(39), 58843-58868.
- Rudnick, R. L. & Gao, S. (2003). Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry*, 1-64.
- Saidon, N. B., Szabó, R., Budai, P. & Lehel, J. (2024). Trophic transfer and biomagnification potential of environmental contaminants (heavy metals) in aquatic ecosystems. *Environmental pollution*, 340, 122815.
- Salomons W. & Forstner U. (1984). Metals in the hydrocycle. Springer-Verlag, Berlin, 688pp.
- Santos-Echeandía, J., Caetano, M., Brito, P., Canario, J. & Vale, C. (2012). The relevance of defining trace metal baselines in coastal waters at a regional scale: the case of the Portuguese coast (SW Europe). *Marine Environmental Research*, 79, 86–99.
- Serra, A. V., Botté, S. E., Cuadrado, D. G., La Colla, N. S. & Negrin, V. L. (2017). Metals in tidal flats colonized by microbial mats within a South-American estuary (Argentina). *Environmental Earth Sciences*, 76(254), 1-10.

- Sheikhzadeh, H. & Hamidian, A. H. (2021). Bioaccumulation of heavy metals in fish species of Iran: a review. *Environmental Geochemistry and Health*, 43(10), 3749-3869.
- Srichandan, S., Panigrahy, R. C., Baliarsingh, S.K., Rao, B. S., Pati, P., Sahu, B. K. & Sahu, K. C. (2016). Distribution of trace metals in surface seawater and zooplankton of the Bay of Bengal, off Rushikulya estuary, East Coast of India. *Marine Pollution Bulletin* 111: 468–475.
- Stankovic, S., Kalaba, P. & Stankovic, A. R. (2013). Biota as toxic metal indicators. *Environmental Chemistry Letters*, 12(1), 63–84.
- Sunderland, E. M., Gobas, F., Branfireun, B. A. & Heyes, A. (2006). Environmental controls on the speciation and distribution of mercury in coastal sediments. *Marine Chemistry*, 102(1-2), 111–123.
- Takarina, N. D., Purwiyanto, A. I. S. & Suteja, Y. (2021). Cadmium (Cd), Copper (Cu), and Zinc (Zn) levels in commercial and non-commercial fishes in the Blanakan River Estuary, Indonesia: A preliminary study. *Marine Pollution Bulletin*, 170, 112607.
- Uysal, K., Emre, Y. & Köse, 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 (Natalia/Turkey). *Microchemical Journal*, 90(1), 67-70.
- US-EPA (United States Environmental Protection Agency) (1991). Technical Support Document For Water Quality-based Toxics Control (EPA/505/2-90-001). Washington, DC.
- Van der Oost, R., Beyer, J. & Vermeulen, N. P. E. (2003). Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 13, 57e149.
- Viana, F., Huertas, R. & Danulat, E. (2005). Heavy Metal Levels in Fish from Coastal Waters of Uruguay. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 48(4), 530–537.
- WHO, World Health Organization (1985). Heavy Metals. Environmental Health Criteria, Geneva, Switzerland.
- WHO, World Health Organization (1989). Evaluation of Certain Food Additives and the Contaminants Mercury, Lead and Cadmium. WHO Technical Report. Series No. 505.
- Zhang, L., Shi, Z., Jiang, Z., Zhang, J., Wang, F. & Huang, X. (2015). Distribution and bioaccumulation of heavy metals in marine organisms in east and west Guangdong coastal regions, South China. *Marine pollution bulletin*, 101(2), 930-937.
- Zhou, Q., Zhang, J., Fu, J., Shi, J. & Jiang, G. (2008). Biomonitoring: An appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. *Analytica Chimica Acta*, 606(2), 135–150.
- Zilio, M. I., London, S., Perillo, G. M. E. & Piccolo, C. M. (2013). The social cost of dredging: The Bahia Blanca Estuary case. *Ocean & Coastal Management*, 71, 195–202.