Facultad de Ciencias Naturales y Museo
Universidad Nacional de La Plata

Laboratorio de Química Ambiental
y Biogeoquímica

LAQAB
Facultad de Ciencias Naturales y Museo
Universidad Nacional de La Plata

Flujos verticales, biodisponibilidad y acumulación de metales pesados en sedimentos costeros y sábalos del Río de la Plata

Lic. Leandro Martín Tatone

Director: Dr. Juan Carlos Colombo

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Naturales

La Plata, 2011

Agradecimientos

A mi director, Dr. Juan Carlos Colombo por el apoyo y asesoramiento brindado durante todo el período de trabajo y por la minuciosa revisión de informes y manuscritos.

Al Lic. Claudio Bilos por iniciarme en las técnicas de digestión y en la determinación de metales y por la buena disposición brindada en todo momento.

A todos los integrantes del LAQAB por su colaboración en las campañas de muestreo y en las tareas de laboratorio, en especial al M. Sc. Carlos Skorupka por su colaboración en los análisis estadísticos y por la determinación del carbono orgánico total.

A los Doctores Carlos Bonetto, Jorge Marcovecchio y Fernando Pedrozo, Jurados de la Tesis, por la detallada revisión del manuscrito.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el otorgamiento de las Becas de postgrado para la realización de la tesis.

A la Facultad de Ciencias Naturales y Museo de la Universidad Nacional de La Plata, sede de mis estudios de grado y postgrado.

A mis padres por el apoyo y contención brindados durante mis estudios. Y finalmente a mi esposa Analía por apoyarme durante los últimos años de la carrera y durante la realización de la tesis doctoral.

INDICE

Resumen..... 8
Abstract..... 11

CAPITULO 1. INTRODUCCION..... 14

1.1 Metales pesados..... 15
1.1.1 Introducción..... 15
1.1.2 Principales propiedades y toxicidad..... 17

1.2 Fuentes, transporte y ciclos biogeoquímicos de los metales pesados..... 23
1.2.1 Fuentes y transporte..... 23
1.2.2 Ciclos biogeoquímicos de los metales pesados..... 24
1.2.3 Metales en estuarios y ambientes costeros..... 26
1.2.4 Compartimientos ambientales tratados en esta tesis..... 27

1.3 Especiación y biodisponibilidad de metales..... 30
1.3.1 Especiación química..... 30
1.3.2 Extracción química secuencial..... 30

1.4 Área de estudio 32
1.4.1 El Río de la Plata: características generales del área..... 32
1.4.2 El sábalo: características de la especie seleccionada..... 34

1.5 Hipótesis y Objetivos..... 37
1.5.1 Hipótesis..... 37
1.5.2 Objetivo general..... 37
1.5.3 Objetivos específicos..... 37

CAPITULO 2. MATERIALES Y METODOS..... 38

2.1 Muestreo..... 39
2.1.1 Partículas sedimentables..... 39
2.1.2 Sedimentos superficiales..... 41
2.1.3 Peces..... 42

2.2 Análisis fisicoquímicos…… **43**
2.2.1 Determinación del contenido de humedad y carbono orgánico de los sedimentos. **43**
2.2.2 Análisis granulométrico de los sedimentos…… **43**
2.2.3 Digestión de las muestras…… **43**
2.2.4 Procedimiento de la extracción química secuencial…… **45**
2.2.5 Cuantificación de metales…… **47**

2.3 Análisis e interpretación de datos…… **50**
2.3.1 Factores de Enriquecimiento (EFs)…… **50**
2.3.2 Valores guías de calidad de sedimentos …… **51**
2.3.3 Factores de Bioacumulación (FBA)…… **51**
2.3.4 Tratamiento estadístico de los datos…… **52**

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION…… **53**

3.1 Fuentes de metales pesados en el sector costero del Río de la Plata…… **54**
3.1.1 Partículas sedimentables…… **54**
3.1.2 Sedimentos de tributarios del Río de la Plata…… **60**

3.2 Sedimentos superficiales del Río de la Plata…… **63**
3.2.1 Composición granulométrica, contenido orgánico y metales pesados…… **63**
3.2.2 Gradientes espaciales de metales…… **69**
3.2.3 Relaciones Metal-Fe, Factores de Enriquecimiento y valores guías de calidad de sedimentos…… **71**
3.2.4 Inventario de metales…… **75**

3.3 Especiación de metales en el material sedimentable…… **76**

3.4 Bioacumulación de metales en sábalos…… **79**
3.4.1 Contenido de metales en músculo…… **79**
3.4.2 Contenido de metales en hígado…… **85**
3.4.3 Factores de Bioacumulación…… **87**

CAPITULO 4. CONCLUSIONES…… **89**
BIBLIOGRAFIA CITADA…… **95**

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tabla periódica de los elementos…….…….….. **15**

Figura 2. Impacto en la salud de los metales esenciales y no esenciales…….…..…. **16**

Figura 3. Emisiones de metales traza y metaloides a la atmósfera…….…. **23**

Figura 4. Reservorios de metales en los sistemas acuáticos y terrestres……. **25**

Figura 5. Ciclo del Mn en la interacción sedimento-agua en un estuario…….…… **26**

Figura 6. El Río de la Plata indicando el área de estudio……..…. **33**

Figura 7. Red cloacal y extremo del emisario cloacal de Berazategui……..…… **34**

Figura 8. Disposición de las trampas para la colección del material en sedimentación……... **40**

Figura 9. Muestreo de partículas sedimentables y sedimentos superficiales…….…… **40**

Figura 10. Área de estudio en el Río de la Plata mostrando las estaciones de muestreo…..…. **41**

Figura 11. Muestreo de músculos e hígados de sábalos (*Prochilodus lineatus*)……..…… **42**

Figura 12. Digestor microondas y carrusel con 14 recipientes HP-500 *Plus*…… …… **44**

Figura 13. Inyección de la muestra en el tubo de grafito…….…… …….. **48**

Figura 14. Relaciones entre los metales y el carbono orgánico total de las partículas sedimentables……..…….……..…… **57**

Figura 15. Variabilidad de los metales en las partículas sedimentables……..…..…….. **59**

Figura 16. Concentraciones de metales en sedimentos de los tributarios…..……...… **61**

Figura 17. Relaciones entre los metales y el carbono orgánico total en los tributarios del Río de la Plata……..……..……. **62**

Figura 18. Relaciones entre los metales y el carbono orgánico total en sedimentos del Río de la Plata……..…… **68**

Figura 19. Interpolación superficial de metales en sedimentos del Río de la Plata…….…….. **70**

Figura 20. Relaciones Metal-Fe discriminando las estaciones de muestreo…..…… **74**

Figura 21. Especiación promedio de los metales en partículas sedimentables y sedimentos no contaminados del Río de la Plata……..…...……. **76**

Figura 22. Especiación de los metales en partículas sedimentables…….. **78**

Figura 23. Concentración media de metales en peso seco total de músculo en sábalos de Berazategui y del río Paraná……..……. **82**

Figura 24. Relación entre la concentración de metales y el contenido de lípidos en músculo de sábalos…….…….. **83**

Figura 25. Concentración media de metales en peso seco del músculo sustrayendo el contenido de lípidos……..……...……. **83**

Figura 26. Concentraciones de Mn y Cu en peso seco de músculo de sábalos de Berazategui y el río Paraná…….….. **84**

Figura 27. Concentración de metales en hígados de sábalos de Berazategui y del río Paraná…….……..….... **87**

Figura 28. Factores de Bioacumulación calculados con las concentraciones medias de metales en el músculo e hígado respecto del material sedimentable……..…..……. **88**

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los elementos de acuerdo a su toxicidad y disponibilidad…….…. **18**

Tabla 2. Resumen de las propiedades de los elementos……..…….……. **18**

Tabla 3. Despliegues de trampas de sedimento……..…….……... **39**

Tabla 4. Programa de digestión utilizado para la digestión de los músculos e hígados…… **45**
.
Tabla 5. Protocolo de extracción secuencial……..…… **45**

Tabla 6. Eficiencia de extracción de los Materiales de Referencia Certificados……...…… **48**

Tabla 7. Condiciones instrumentales y programas del horno de grafito...……..……. **49**

Tabla 8. Valores guías de calidad de sedimentos para la protección de la biota acuática...… **51**

Tabla 9. Concentración de metales y carbono orgánico total en partículas sedimentables…. **54**

Tabla 10. Concentración de metales en partículas sedimentables……..…… **55**

Tabla 11. Carbono orgánico y metales en sedimentos de los tributarios al Río de la Plata..... **60**

Tabla 12. Composición granulométrica y contenido de carbono orgánico y metales pesados en sedimentos costeros del Río de la Plata……..……. **64**

Tabla 13. Concentración de metales en sedimentos del Río de la Plata comparado con otros estuarios…..…….……..……. **66**

Tabla 14. Matriz de correlación de metales pesados, la fracción fina (limo y arcilla) y el contenido de carbono orgánico de los sedimentos……... **67**

Tabla 15. Concentraciones de metales en sedimentos impactados por cloacas…… **71**

Tabla 16. Inventarios de metales (en toneladas) calculados para el área de estudio…… **75**

Tabla 17. Concentraciones de metales en músculo de sábalos del Río de la Plata…….. **80**

Tabla 18. Concentración de metales en músculo de sábalos del Río de la Plata analizados en esta tesis comparado con otros trabajos…….…… **81**

Tabla 19. Concentración de metales pesados en hígados de sábalos del Río de la Plata…... **86**

Resumen

Con el objeto de estudiar los flujos verticales, la biodisponibilidad y la acumulación de metales pesados en sedimentos costeros del Río de la Plata y su bioacumulación en el sábalo (*Prochilodus lineatus*) se colectaron partículas sedimentables (2004-2010; n=21), sedimentos superficiales a lo largo de 13 transectas perpendiculares a la costa a 1, 2,5 y 4 km (n=37) y sábalos en el Río de la Plata (n=50) y río Paraná (n=20). Complementariamente, con el objeto de caracterizar los aportes de los tributarios al Río de la Plata, se tomaron muestras de sedimentos superficiales en las desembocaduras de 11 tributarios al Río de la Plata entre la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y La Plata.

Las partículas sedimentables fueron colectadas a 1,5 m de la superficie con trampas de sedimento fijas desplegadas en las cercanías del difusor cloacal de Berazategui, los sedimentos superficiales fueron colectados con una draga tipo Van Veen de acero inoxidable y la captura de sábalos fue encargada a pescadores artesanales de las zonas de muestreo. Los sedimentos fueron digeridos con *aqua regia* y H_2O_2 a 100ºC y las muestras de músculo e hígado fueron digeridas en un horno microondas CEM MARS 5. La especiación de los metales en el material sedimentable fue evaluada mediante extracción secuencial. Las determinaciones se realizaron por espectrometría de absorción atómica con llama de aire-acetileno y con horno de grafito (Thermo Elemental Solaar M5).

Tanto en las partículas sedimentables, como en los sedimentos de los tributarios y en los sedimentos superficiales del Río de la Plata se observó un comportamiento contrastante entre los metales redox-sensitivos como el Fe y Mn que presentan una tendencia decreciente con el aumento del carbono orgánico, reflejando su removilización hacia la fase disuelta, y el resto de los metales que mostraron una relación directa con el carbono orgánico, indicando fuentes antropogénicas comunes.

Las partículas sedimentables presentaron elevados contenidos de metales en comparación con los sedimentos subyacentes, especialmente en aquellos de fuentes antropogénicas. Los promedios generales decrecen desde el Fe (23289±6655 µg g^{-1}) > Mn (341 ±121 µg g^{-1}) ~ Zn (328±134 µg g^{-1}) > Cu (111±72 µg g^{-1}) ~ Cr (109±46 µg g^{-1}) > Pb (83±76 µg g^{-1}) > Ni (26±9 µg g^{-1}). Las partículas presentaron concentraciones más elevadas durante los meses cálidos y lluviosos posiblemente reflejando el lavado y transporte más eficiente de residuos de puertos y canales contaminados durante el período lluvioso estival y aguas abajo del emisario debido a la extensión de la pluma del efluente alargada en la dirección predominante a la

corriente del río. Las elevadas tasas de sedimentación registradas (5 cm/año) sumada a las altas concentraciones de metales en las partículas dan como resultado flujos verticales de metales muy elevados (Ni: 9,3±8,8; Pb: 44±64; Cr: 45±28; Cu: 55±61; Zn: 133±94; Mn: 134±52; Fe: 9034±2762 mg m^{-2} $día^{-1}$).

Las concentraciones de metales de los tributarios del Río de la Plata presentaron una fuerte variabilidad, con concentraciones más bajas compatibles con aportes naturales predominantes en los arroyos que drenan zonas rurales, y valores extremos 1-2 órdenes de magnitud superiores en los que drenan zonas industrializadas.

Los sedimentos costeros del Río de la Plata son básicamente limo-arenosos (57±22% limo, 35±25% arena) con bajo contenido de arcilla (7,5±4,2%) y no presentaron tendencias espaciales significativas en la textura de los sedimentos. En contraste, el contenido de carbono orgánico generalmente presenta mayores valores en el área Central (1,1±0,5%, 0,6±0,3%, 0,4±0,1% a 1, 2,5 y 4 km, respectivamente), en comparación al Sur (0,8±0,02%, 0,3±0,1%, 0,4±0,2%) y al Norte (0,3±0,02%, 0,3±0,3%, 0,5±0,2%).

El promedio general de los metales en los sedimentos del Río de la Plata refleja su abundancia natural y decrece en el siguiente orden: Fe (23846±4367 µg g^{-1}) > Mn (706±314 µg g^{-1}) > Zn (98±69 µg g^{-1}) > Cr (28±21µg g^{-1}) > Cu (19±15 µg g^{-1}) ~ Pb (18±13 µg g^{-1}) > Ni (10±2,7 µg g^{-1}). El área Norte del Río de la Plata presenta concentraciones de metales comparables a otros estuarios con poco impacto antrópico, mientras que el sector Central y Sur aparece como una zona moderadamente contaminada exhibiendo concentraciones de metales en el rango de otros estuarios urbanizados e industrializados del mundo.

Los análisis de los sedimentos superficiales del Río de la Plata revelaron claros gradientes exponenciales de decrecimiento de los metales antropogénicos con la distancia a la costa en las áreas Central y Sur, reflejando la incidencia de las descargas costeras. A su vez, en la zona cercana al difusor cloacal de Berazategui se registraron las mayores concentraciones de metales antrópicos de la franja costera (Zn: 205; Cr: 55; Ni: 16; Cu: 70; Pb: 61 µg g^{-1}).

La evaluación de los Factores de Enriquecimiento (FEs) de los metales respecto de la corteza terrestre y a sitios de base en el Río de la Plata conjuntamente con valores guías de calidad de sedimentos (SQGs) permitió la discriminación de los sitios contaminados, localizados básicamente 1-2,5 km aguas afuera en el área Central y Sur.

Con el objeto de estimar la cantidad total de metales antropogénicos enterrados en los sedimentos, se calcularon los inventarios para los 5 cm superficiales de sedimento que representan un año de acumulación en este ambiente costero. Los resultados indican una acumulación de alrededor de 2878 toneladas de Zn, 790 de Cr, 521 de Cu y 483 de Pb.

Los metales mostraron una especiación contrastante en las partículas sedimentables, con elementos asociados principalmente a las fracciones potencialmente biodisponibles y otros mayormente a la fase residual, no biodisponible. El orden de movilidad (de mayor a menor biodisponibilidad) en las partículas sedimentables fue: Cr ~ Mn > Zn > Pb > Cu ~ Ni > Fe. Estos resultados difieren significativamente de los obtenidos en sedimentos no contaminados del Río de la Plata donde los metales se encontraron principalmente en la fase residual.

A pesar de los fuertes aportes de metales en esta área costera y la segura exposición de los sábalos por ingesta de material sedimentable contaminado, los sábalos del Río de la Plata presentaron concentraciones moderadas-bajas de metales (Zn: 10,9±2,6 µg g^{-1} > Fe: 9,9±3,8 µg g^{-1} > Mn: 0,5±0,2 µg g^{-1} > Cu: 0,2±0,1 µg g^{-1}). Estos resultados sugieren la existencia de eficaces mecanismos de regulación/excreción de metales en los sábalos adaptados a alimentarse en sectores muy contaminados. Como resultado, y en contraste con lo observado para los contaminantes orgánicos persistentes, las concentraciones de metales en los sábalos resultaron inferiores a los límites máximos de tolerancia de contaminantes inorgánicos establecidos por el Código Alimentario Argentino para consumo humano.

La concentración de metales pesados en hígados de sábalos del Río de la Plata resultaron 1-3 órdenes de magnitud superiores a las detectadas en los músculos. En general, las concentraciones de metales en hígado no presentan diferencias significativas entre los sábalos de Berazategui y el norte.

Abstract

This thesis presents the results of the study of trace metals in settling particles, sediments and sábalos (*Prochilodus lineatus*) collected in the Metropolitan coast of the Río de la Plata compared with reference sites in the north to evaluate the vertical fluxes, the bioavailability and accumulation of heavy metals in a dominant detritivorous fish.

Settling particles (2004-2010, n=21) were collected 1.5 m below the surface with fixed sediment traps deployed near Berazategui sewer outfall, superficial sediments were collected along 13 transects perpendicular to the coast at 1, 2.5 and 4 km (n=37) with a Van Veen style stainless steel grab sampler and sábalos were captured by local fishermen in the Río de la Plata (n=50) and Paraná river (n=20). Additionally, in order to characterize the contributions of polluted tributaries to the Rio de la Plata, samples of surface sediments of 11 tributaries, channels and Riachuelo Port were collected. The sediments were digested with *aqua regia* and H_2O_2 at 100 °C and samples of muscle and liver were digested in a microwave oven CEM MARS 5. The speciation of metals in the settling material was evaluated by sequential extraction. Metal concentrations were determined using a Thermo Elemental Solaar M5 atomic absorption spectrophotometer with air-acetylene flame and graphite furnace.

In all particulated samples, settling material, sediments from tributaries and surface sediments from the Río de la Plata, a contrasting behavior was observed between the redox-sensitive metals such as Fe and Mn which show a decreasing trend with increasing total organic carbon, reflecting the diagenetic remobilization to the dissolved phase in sub-oxic-anoxic conditions, and the rest of the metals that showed a direct relationship with organic carbon, indicating common anthropogenic sources.

Settling particles showed higher metal content compared to underlying sediments, especially those from anthropogenic sources. The overall averages decrease from Fe (23289± 6655 µg g^{-1}) > Mn (341±121 µg g^{-1}) ~ Zn (328±134 µg g^{-1})> Cu (111±72 µg g^{-1}) ~ Cr (109±46 µg g^{-1}) > Pb (83±76 µg g^{-1}) > Ni (26±9 µg g^{-1}). Trace metal particle concentrations were higher during warmer-humid months possibly reflecting the washing effect and more efficient transport of metals from polluted channels and ports during the wet summer period. Additionally, concentrations generally increased downstream the outfall due to the extension of the effluent plume in the direction of the predominant river current. The high total sedimentation rates recorded (5 cm/year) coupled with high concentrations of metals in the particles result in very high vertical fluxes of metals (Ni: 9.3±8.8, Pb: 44±64, Cr: 45±28; Cu: 55± 61, Zn: 133±94, Mn: 134±52, Fe: 9034±2762 mg m^{-2} day^{-1}).

Trace metal concentrations in sediments from tributaries of the Río de la Plata were highly variable, with lower concentrations consistent with prevailing natural inputs in streams draining rural areas, and 1-2 orders of magnitude higher values in highly polluted industrial courses.

Río de la Plata coastal sediments consist basically of sandy silts (57±22% silt, 35±25% sand) with low clay content (7.5±4.2%) and showed no significant spatial trends in the sediments texture. In contrast, the organic carbon content generally presents higher values in the Central area (1.1±0.5%, 0.6±0.3%, 0.4±0.1% at 1, 2.5 and 4 km, respectively) compared to the South (0.8±0.02%, 0.3±0.1%, 0.4±0.2%) and North (0.3±0.02%, 0.3±0.3%, 0.5±0.2%).

The grand mean metal concentrations in Río de la Plata sediments reflect their natural abundance and decreases in the order: Fe (23846±4367 μg g^{-1}) > Mn (706±314 μg g^{-1}) > Zn (98±69 μg g^{-1}) > Cr (28±21 μg g^{-1}) > Cu (19±15 μg g^{-1}) ~ Pb (18±13 μg g^{-1}) > Ni (10±2.7 μg g^{-1}). In the North area of the Rio de la Plata metal concentrations are lower comparable to other estuaries with little human impact, while in the Central and South sector sediments are moderately polluted with concentrations in the range of other urbanized and industrialized estuaries of the world.

Trace metal concentrations in Rio de la Plata surface sediments showed clear exponential decreasing gradients with distance offshore in the central and southern areas, reflecting the impact of coastal discharges. The area near the sewage outfall show the highest concentrations of anthropogenic metals (Zn: 205, Cr 55, Ni 16, Cu: 70, Pb: 61 μg g^{-1}).

Evaluation of Enrichment Factors (EFs) of trace metals relative to the upper crust and background sites in the Rio de la Plata in conjunction with values of sediment quality guidelines (SQGs) allowed discrimination of contaminated sites, located primarily 1-2.5 km offshore in the Central and South area.

In order to estimate the total amount of anthropogenic metals buried in the sediments, inventories were calculated for the top 5 cm sediments representing a one year accumulation in the coastal environment. The results indicated an accumulation of about 2878 tons of Zn, 790 Cr, 521 Cu and 483 Pb.

Metals in settling particles showed contrasting speciation with elements mainly associated with potentially bioavailable fractions and other with the residual phase. The order of mobility (from high to low bioavailability) in settling particles was: Cr ~ Mn > Zn > Pb > Cu ~ Ni > Fe. These results differ significantly from those obtained in uncontaminated sediments of the Río de la Plata, where the metals were found mostly in the not bioavailable residual phase.

Despite the strong contributions of metals in this coastal area and the exposure of the sábalo through ingestion of contaminated settling material, fish from the Río de la Plata had moderate-low concentrations of metals (Zn: 10.9±2.6 µg g^{-1} > Fe: 9.9±3.8 µg g^{-1} > Mn: 0.5±0.2 µg g^{-1} > Cu: 0.2±0.1 µg g^{-1}). These results suggest the existence of effective mechanisms for regulation/ excretion of metals in the sábalo adapted to feed in highly contaminated areas. As a result, in contrast to what has been observed for persistent organic pollutants, the concentrations of metals in the sábalo were below the maximum tolerance of inorganic contaminants established by the Argentine Food Codex for human consumption.

The concentrations of heavy metals in livers of sábalo from the Río de la Plata were 1-3 orders of magnitude higher than those found in the muscles. In general, metal concentrations in the liver do not differ significantly between sábalos from Berazategui and North.

CAPITULO 1

Introducción

1.1 Metales pesados

1.1.1 Introducción

De los 109 elementos conocidos por el hombre, 84 son metales (**Figura 1**). El término “metales” designa a los elementos que son buenos conductores de la electricidad y cuya resistencia eléctrica es directamente proporcional a la temperatura absoluta. Además de esas características distintivas, los metales comparten otras propiedades físicas típicas como: alta conductividad térmica, alta densidad, maleabilidad y ductilidad (Förstner and Wittmann, 1983). Las características básicas de los elementos metálicos resultan de la naturaleza del enlace químico que mantiene unidos a los átomos entre sí, denominado *enlace metálico*, en la que los electrones de valencia forman una nube electrónica que se mueve libremente a través del compuesto metálico actuando como conductores tanto eléctricos como térmicos (Myers, 2003). La mayoría de los metales se encuentran en la naturaleza combinados químicamente en forma de minerales. Debido a sus propiedades físicas y químicas, han sido ampliamente utilizados durante miles de años por el hombre. Sin embargo desde la “Revolución Industrial”, a principios del siglo veinte, se ha incrementado drásticamente la explotación y el procesamiento de metales (Gaillardet et al., 2005), convirtiéndose el hombre de esta manera en un agente relevante en los ciclos biogeoquímicos naturales de los metales (*ver ciclos biogeoquímicos*).

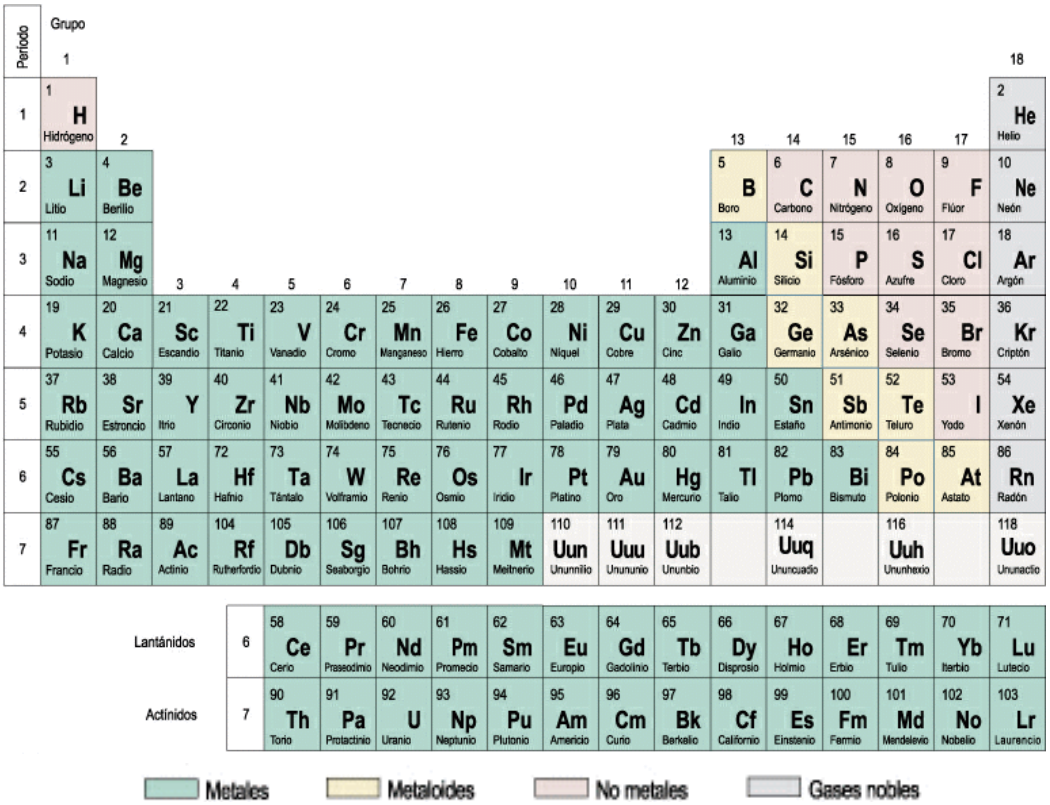

Figura 1. Tabla periódica de los elementos.

Algunos metales son elementos esenciales para el crecimiento y desarrollo de los organismos (como el hierro, manganeso, zinc, cobre y cobalto), aunque en concentraciones elevadas pueden provocar efectos dañinos, mientras que otros no tiene funciones biológicas conocidas (como el cadmio, plomo y mercurio) y son tóxicos aún a bajas concentraciones. La **Figura 2** presenta un modelo generalizado del impacto en la salud de los metales. La concentración de los metales esenciales puede ser deficiente, óptima, tóxica, o letal para la biota. A concentraciones por encima del rango óptimo, los efectos tóxicos pueden variar desde deterioros subletales a mortalidad. En concentraciones en el rango de deficiencia, pueden ocurrir efectos adversos causados por la ausencia de metales esenciales (como anemias en el caso del Fe, retraso del crecimiento para varios metales, problemas reproductivos para el Zn, intolerancia a la glucosa por deficiencia de Cr, etc.). De este modo, los metales esenciales tienen un doble umbral de toxicidad: debido a la carencia y debido al exceso, mientras que en el caso de los no esenciales, los organismos toleran ciertos niveles que al sobrepasarse resultan tóxicos. (Chapman et al., 1996a).

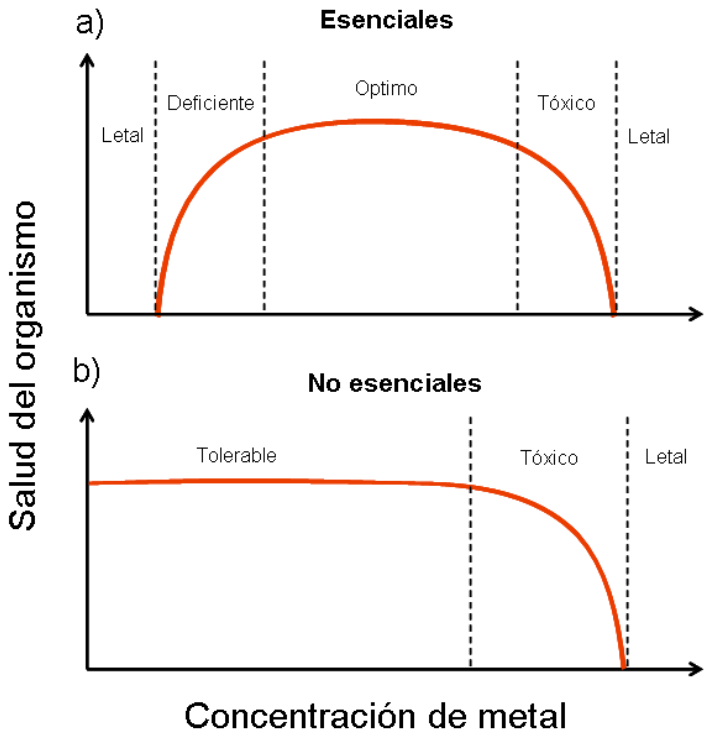

Figura 2. Modelos generalizados del impacto en la salud de los metales esenciales (**a**) y no esenciales (**b**).

A partir de grandes accidentes ambientales ocurridos en la década del 50-60 como la enfermedad de Minamata por el consumo de peces contaminados con metilmercurio (Nriagu, 1979) o la enfermedad *Itaí-Itaí* como consecuencia del consumo de arroz contaminado con cadmio (Nomiyama, 1986), ambas en Japón, en los años 70 se intensificaron las investigaciones sobre la evaluación de la contaminación por metales. Durante las dos últimas décadas, el término "*metales pesados*" ha sido ampliamente utilizado en la literatura científica para designar a un grupo de metales y metaloides que han sido asociados con contaminación y potencial toxicidad o ecotoxicidad. Originalmente fue aplicado al grupo de metales y metaloides con una densidad atómica mayor de 7 g cm^{-3}, sin embargo, a lo largo del tiempo este límite ha sido modificado por numerosos autores desde 3,5 a 7,0 g cm^{-3}. Debido a que no hay relación entre la densidad del metal y sus efectos fisiológicos y toxicológicos, otras definiciones han sido formuladas basadas en el peso atómico, número atómico y otras propiedades químicas de los elementos (Duffus, 2002). Dado que esta denominación nunca ha sido definida por un cuerpo autorizado como la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), varios autores recomiendan que se abandone el uso de este término (Duffus, 2002; Hodson, 2004; Chapman, 2007).

1.1.2 Principales propiedades y toxicidad

Los metales estudiados en esta tesis difieren ampliamente en sus propiedades físicas y químicas, concentraciones en la corteza terrestre, usos, funciones biológicas, movilidad y toxicidad. Desde un punto de vista geológico, *elementos traza* son aquellos que se encuentran presentes en la corteza terrestre en una concentración menor que 1000 ppm (0,1%) y *elementos mayoritarios* son los que se encuentran en concentraciones mayores a ese valor (Rollinson, 1993). A continuación se resumen algunas de las características ambientales y toxicológicas más relevantes de los metales. Cabe aclarar que seis de los ocho metales analizados (Zn, Cr, Cu, Ni, Pb y Cd) son considerados dentro de los 126 contaminantes prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (www.epa.gov) y que la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha incluido en el Grupo 1 (agentes carcinógenos en humanos) al Cd, Cr (VI) y Ni (www.iarc.fr). A su vez, Wood (1974) en base a su toxicidad y disponibilidad clasificó al Ni, Cu, Zn, Cd y Pb como elementos "*tóxicos y relativamente accesibles*" en los sistemas acuáticos, mientras que el Fe es considerado no crítico desde el punto de vista de la contaminación ambiental (**Tabla 1**). En la **Tabla 2** se presentan resumidas las propiedades de los metales.

Tabla 1. Clasificación de los elementos de acuerdo a su toxicidad y disponibilidad.

No críticos			Tóxicos y relativamente accesibles			Tóxicos pero muy insolubles o raros	
Na	C	F	Be	As	Au	Ti	Ga
K	P	Li	Cr	Se	Hg	Hf	La
Mg	Fe	Rb	Co	Te	Tl	Zr	Os
Ca	S	Sr	Ni	Pd	Pb	W	Rh
H	Cl	Al	Cu	Ag	Sb	Nb	Ir
O	Br	Si	Zn	Cd	Bi	Ta	Ru
N			Sn	Pt		Re	Ba

Tabla 2. Resumen de las propiedades de los metales*.

Elemento	Número Atómico	Valencia	Densidad (g cm^{-3})	Punto fusión (ºC)	Punto ebullición (ºC)	Concentración corteza (ppm)$^{+}$	Rol biológico
Hierro (Fe)	26	+2 y +3	7,87	1535	2750	43200-56300	Esencial
Manganeso (Mn)	25	+2 - +7	7,43	1244	2060	716-950	Esencial
Zinc (Zn)	30	+2	7,14	420	907	65-70	Esencial
Cromo (Cr)	24	+3 y +6	7,19	1260	2200	100-126	Esencial
Cobre (Cu)	29	+1 y +2	8,96	1083	2300	25-55	Esencial
Níquel (Ni)	28	+2 y +3	8,90	1452	2900	56-75	Esencial
Plomo (Pb)	82	+2 y +4	11,4	327	1740	13-15	No esencial
Cadmio (Cd)	48	+2	8,64	321	756	0,1-0,2	No esencial

*Tomado de Greenwood and Earnshaw, 1998
$^{+}$Concentración en la corteza terrestre según Taylor, 1964 y Wedepohl, 1995

Hierro

Dentro de la corteza terrestre el hierro (Fe) es el cuarto elemento más abundante con una concentración entre **43200** (Wedepohl, 1995) **y 56300 ppm** (Taylor, 1964), siendo su forma mineral más común la hematita (Fe_2O_3). El hierro es utilizado ampliamente para la fabricación de piezas de hierro y acero fundidos y en aleaciones con otros metales.

La presencia del hierro es esencial para la mayoría de los organismos, en los cuales forma parte de varias enzimas y proteínas. Corresponde destacar su rol fundamental en el transporte de oxígeno en los vertebrados y algunos grupos de invertebrados, ya que forma parte de la *hemoglobina* (Terwilliger, 1998). Es uno de los elementos más importantes en relación a los gradientes redox verticales que se manifiestan en los cuerpos de agua como producto de una continua transformación de Fe^{+2} a Fe^{+3} y viceversa (*ver ciclos biogeoquímicos*). La disolución y la precipitación de los minerales ferrosos debido a las reacciones redox, tiene gran influencia en el comportamiento de absorción/desorción y precipitación/liberación de varios componentes como los fosfatos y los metales traza (Haese, 2006).

Manganeso

El manganeso (Mn) es uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre, su concentración se encuentra entre **716** (Wedepohl, 1995) y **950 ppm** (Taylor, 1964). Al menos un centenar de minerales contienen manganeso. Entre los minerales que contienen manganeso, los óxidos, carbonatos y silicatos son las formas más importantes. La fuente comercial más importante de manganeso es el dióxido de manganeso (MnO_2). Se utiliza en la manufactura del acero y en la industria química se utiliza como agente oxidante y para la producción de permanganato de potasio y otros productos químicos derivados del manganeso. Debido a su baja toxicidad, el *metilciclopentadienil manganeso tricarbonilo* (MMT) es utilizado como aditivo antidetonante en combustibles en varios países, en reemplazo de los aditivos de plomo (Loranger et al., 1995; Bhuie et al., 2005).

Desde el punto de vista fisiológico, el manganeso es un elemento esencial. El manganeso posee un rol bioquímico como activador de varias enzimas, estando entre ellas incluidas hidrolasas, quinasas, decarboxilasas y transferasas. Es además requerido para la actividad de tres metaloenzimas: la arginasa, la piruvato carboxilasa y la superóxido dismutasa mitocondrial (IRIS, 1996). El Mn juega un papel central en el proceso de fotosíntesis, ya que forma parte del *fotosistema II* responsable de la oxidación del agua (Greenwood and Earnshaw, 1998). Por otra parte la exposición excesiva al Mn afecta el sistema nervioso central causando síntomas psiquiátricos y neurológicos (Montes et al., 2008).

El comportamiento del manganeso en el agua es similar al del Fe, estando la movilidad del mismo influenciada fuertemente por el pH y por el potencial redox. El manganeso no disuelto puede encontrarse asociado a materia orgánica o a otros metales. Cuando el potencial redox decrece lo suficiente el manganeso en estado de oxidación +3 o +4 pasa a su estado de oxidación +2, de mayor solubilidad en agua. Los sedimentos superficiales están frecuentemente enriquecidos en manganeso como resultado de procesos que tienen lugar durante los estados tempranos de la diagénesis (Sundby and Silverberg, 1985); *ver ciclos biogeoquímicos*).

Zinc

El zinc (Zn) se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, su concentración en la corteza terrestre varía entre **65** (Wedepohl, 1995) y **70 ppm** (Taylor, 1964). Adopta la forma de sulfuro (esfalerita), carbonato, óxido o silicato (calamina) de zinc, combinado con muchos minerales. En la actualidad, uno de sus principales usos es la protección del hierro y del acero

mediante galvanización. También el zinc metálico se usa para formar aleaciones (como el bronce y el latón) y el óxido de zinc (ZnO) es utilizado en la fabricación de neumáticos como agente activador del proceso de vulcanización (Eisler, 1989).

El zinc es un nutriente esencial. Es un componente de las metaloenzimas que participan en el metabolismo de los ácidos nucleícos y en la síntesis de las proteínas. El Zn es generalmente menos tóxico que otros metales pesados, sin embargo, es conocido que causa una variedad de efectos agudos y tóxicos en la biota acuática, como efectos sobre la reproducción en crustáceos, reducción del crecimiento en algas y daño físico en branquias de peces (Callender, 2005).

Cromo

El cromo (Cr) se encuentra en la corteza terrestre en una concentración entre **100** (Taylor, 1964) y **126 ppm** (Wedepohl, 1995). Es explotado en forma de cromita ($FeCr_2O_4$), el mineral de Cr más abundante. Se utiliza principalmente para la elaboración de acero inoxidable y en el proceso de "cromado". Uno de los usos extendidos de las sales de Cr (III) es en las curtiembres, donde las pieles son remojadas en soluciones de cromo para alterar químicamente sus componentes e incrementar su durabilidad (Bailey et al., 2002). También es utilizado junto al cobre y al arsénico (CCA) como preservador de maderas (Hingston et al., 2001).

El cromo es considerado un micronutriente esencial, siendo considerado fisiológicamente activo en el estado de oxidación +3. Es un elemento necesario para la utilización adecuada de azúcares y otros carbohidratos en sistemas biológicos. Desde el punto de vista toxicológico, si bien se asignan los mayores efectos al estado de oxidación +6, es difícil discriminar entre éste y el estado de oxidación +3, dado que cuando el Cr^{+6} es absorbido por los tejidos se reduce inmediatamente a Cr^{+3} (Eisler, 1986).

Los estados de oxidación más comunes en el ambiente son el Cr (III) y el Cr (VI). La geoquímica del Cr es compleja debido a la fácil conversión de un estado de oxidación al otro. El cromo hexavalente es más tóxico que el Cr +3 porque su potencial oxidante es mayor y por atravesar más fácilmente las membranas biológicas (Eisler, 1986).

Cobre

El promedio de cobre (Cu) en la corteza terrestre se encuentra entre **25** (Wedepohl, 1995) y **55 ppm** (Taylor, 1964). El cobre se encuentra en la corteza en diversas formas minerales, siendo las más importantes la calcopirita ($CuFeS_2$), la calcocita (Cu_2S) y la bornita (Cu_5FeS_4; Callender, 2005). El cobre tiene una amplia variedad de aplicaciones. Más del 50% de la producción mundial de Cu es usado para equipamientos eléctricos y para cables. También es usado para la fabricación de cañerías, en aleaciones como el bronce (Schäfer et al., 1999), como alguicida (sulfato de cobre) y como preservador de maderas (CCA).

El cobre es un metal esencial ya que se incorpora específicamente a diversas enzimas y a varias proteínas estructurales. La *hemocianina* es una proteína transportadora de oxígeno presente en muchos moluscos y artrópodos que contiene dos átomos de cobre en su centro activo (Terwilliger, 1998).

Níquel

La concentración de níquel (Ni) en la corteza terrestre oscila entre **56** (Wedepohl, 1995) y **75 ppm** (Taylor, 1964). Se encuentra en forma de minerales, combinado con azufre, oxígeno, antimonio, arsénico y/o sílice. Los depósitos de minerales de importancia comercial están constituidos principalmente por óxidos (como minerales de laterita que contienen óxidos de níquel y hierro mezclados) y sulfuros.

Se producen comercialmente más de 3000 aleaciones y compuestos de níquel. El níquel metálico, sus compuestos y sus aleaciones tienen numerosos usos, como el galvanizado, la fabricación de cintas magnéticas y componentes informáticos, prótesis quirúrgicas y dentales, baterías de níquel-cadmio, pigmentos para pinturas, moldes para recipientes cerámicos y de vidrio, etc.

Inicialmente el Ni fue considerado como un elemento sin una función biológica esencial, pero investigaciones desde 1975 indicaron que el Ni esta significativamente envuelto en sistemas enzimáticos (ureasas y Ni-Fe hidrogenasas) de bacterias, hongos, plantas e invertebrados (Schäfer, et al., 1999).

Plomo

La concentración de plomo (Pb) en la corteza terrestre se encuentra entre **13** (Taylor, 1964) y **15 ppm** (Wedepohl, 1995). Los minerales más ricos son la galena (PbS), la anglesita ($PbSO_4$) y la cerusita ($PbCO_3$), siendo la galena la fuente principal de producción comercial de este metal. Debido a su bajo punto de fusión fue uno de los primeros metales empleados por el hombre. Los ciclos biogeoquímicos locales, regionales y globales de plomo han sido afectados por el hombre en mayor grado que el de otros elementos tóxicos (Hutchinson and Meema, 1987). Su uso actual es muy amplio e incluye: aleaciones metálicas, soldaduras, baterías, cañerías, revestimientos de cables, pigmentos, pinturas y municiones. Los compuestos organometálicos de plomo (tetraetilplomo y el tetrametilplomo) se han usado por mucho tiempo como aditivos antidetonante para combustibles (Eisler, 1988). El plomo fue añadido a los combustibles en la década de 1920. Si bien posteriormente fue utilizado en todo el mundo, el uso de Pb ha sido eliminado gradualmente o está en proceso de eliminación en muchos países (Gulson et al., 2006).

La intoxicación crónica por plomo, conocida como *saturnismo*, se conoce desde la antigüedad. El plomo no tiene una función biológica esencial conocida y todos los compuestos del plomo son potencialmente perjudiciales o tóxicos, especialmente el tetraetilplomo.

Cadmio

El cadmio (Cd) es un elemento raro, su concentración en la corteza varía entre **0,1** (Wedepohl, 1995) y **0,2 ppm** (Taylor, 1964). Aparece asociado en la corteza terrestre con el zinc y se obtiene como un subproducto en la minería y extracción de este. El cadmio es muy resistente a la corrosión y se utiliza para su electrodeposición en otros metales, especialmente el acero y el hierro. Los compuestos de cadmio se utilizan también como pigmentos y estabilizadores de plásticos, en baterías y en ciertas aleaciones (Eisler, 1985).

El cadmio no tiene función biológica esencial y tanto él como sus compuestos son muy tóxicos para plantas y animales (Alloway, 1995). La similitud entre el Zn y el Cd es la causa que explica por qué este último es acumulado de forma activa por las plantas, ya que el Zn es un nutriente esencial para ellas. El mayor episodio de contaminación por Cd ocurrió en el Valle del río Jinzu en Japón después de la Segunda Guerra Mundial, debido al uso de agua contaminada para el riego de cultivos de arroz. Cientos de personas en esta área contrajeron una enfermedad

degenerativa de los huesos conocida como "*itai-itai*", originada por la interferencia que el Cd^{+2} ejerce sobre la deposición de Ca^{+2} en los huesos (Nomiyama, 1986).

1.2 Fuentes, transporte y ciclos biogeoquímicos de los metales pesados

1.2.1 Fuentes y transporte

Las fuentes de metales al ambiente pueden ser naturales o antropogénicas (Callender, 2005). Las principales fuentes naturales de metales pesados en el ambiente son del lavado y de la erosión de material de la corteza superior terrestre y la inyección en la atmósfera terrestre por la actividad volcánica. Esas dos fuentes representan alrededor del 80% de las fuentes naturales, los incendios forestales y las fuentes biogénicas representan ~10% cada una (Nriagu, 1990). Hay una multitud de emisiones antropogénicas en el ambiente. La mayor fuente de esos metales son la minería y la fundición. Otras fuentes importantes de metales a la atmósfera incluyen la combustión de combustibles fósiles, la incineración de desechos municipales, la producción de cemento, y la minería de fosfato. Otras fuentes importantes de metales al ambiente terrestre y acuático incluyen la descarga de lodos de depuradoras, el uso de fertilizantes y pesticidas comerciales, desechos animales y la descarga de aguas residuales (Nriagu and Pacyna, 1988). En la **Figura 3** se presentan las emisiones naturales y antropogénicas de metales traza y metaloides a la atmósfera. En muchos casos, los ingresos de metales de fuentes antropogénicas exceden la contribución de fuentes naturales constituyendo desde el 60% (As, Cu, Hg, Ni y Sb), el 75% (V y Zn), el 85% (Cd) y hasta el 97% (Pb) de las emisiones totales (Nriagu and Pacyna, 1988; Nriagu, 1989).

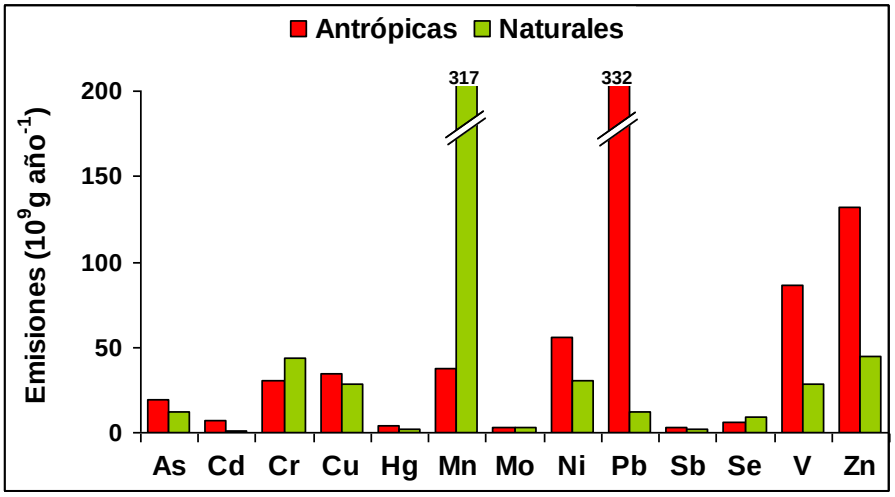

Figura 3. Emisiones naturales versus antropogénicas de metales traza y metaloides a la atmósfera.

Lantzy y Mackenzie (1979) comparando el transporte atmosférico vs. el fluvial de los metales traza distinguen entre elementos ***litófilos,*** cuando la masa de los elementos transportados anualmente a los océanos por ríos, arroyos y escurrimiento superficial excede a la masa transportada a través de la atmósfera (Al, Ti, Sm, **Fe**, **Mn**, Co, **Cr**, V y **Ni**), y ***atmófilos,*** cuando los elementos y sus compuestos son transportados principalmente a través de la atmósfera (**Cu**, **Cd**, **Zn**, As, Sb, Mo, Se, Hg y **Pb**).

1.2.2 Ciclos biogeoquímicos de los metales pesados

Los metales son elementos químicos naturales y se distribuyen en distintos compartimientos ambientales siguiendo ciclos característicos de deposición, erosión, remobilización y acumulación denominados *ciclos biogeoquímicos* (Förstner and Wittmann, 1983). Esto significa que están sometidos a procesos geológicos (erupciones volcánicas, erosión, sedimentación, enterramiento), biológicos (biosorción, bioacumulación, bioturbación, reacciones redox microbianas, biometilación) y químicos (especiación pH y redox dependientes, adsorción).

En el ambiente acuático son distinguidos cuatro reservorios abióticos de metales que interactúan fuertemente entre sí **(Figura 4)**: las aguas superficiales, la materia suspendida, los sedimentos y el agua intersticial. Entre la materia suspendida y los metales en solución, tienen lugar procesos de adsorción/desorción y coprecipitación. La materia suspendida y los sedimentos depositados están interrelacionados a través de los procesos de sedimentación y erosión. Los procesos que tienen lugar después de la deposición (diagénesis) generan altas concentraciones de metales trazas en el agua intersticial, las cuales a través de procesos como difusión, consolidación y bioturbación son capaces de influenciar la concentración de metales en las aguas superficiales (Salomons and Förstner, 1984).

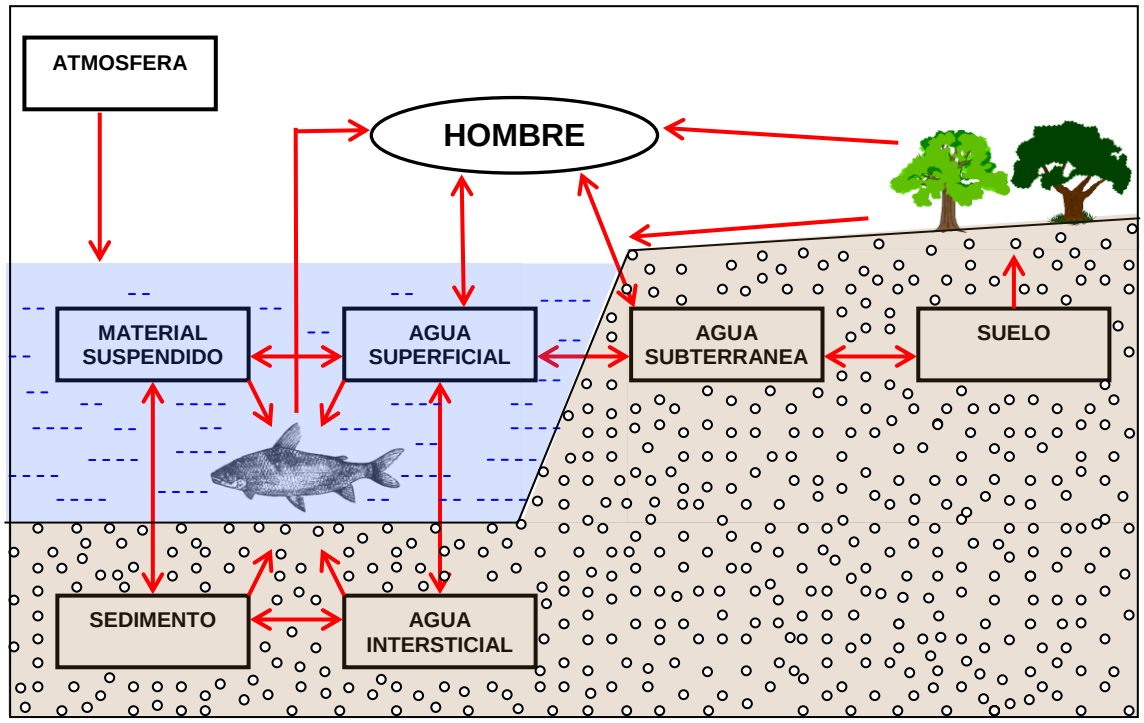

Figura 4. Representación esquemática de los reservorios de metales y sus interrelaciones en los sistemas acuáticos y terrestres.

La materia orgánica juega un rol importante en el transporte de metales, puesto que es capaz de complejar metales y es el sustrato principal en los procesos de diagénesis después de la deposición (Salomons and Förstner, 1984). Como resultado de la degradación bacteriana de la materia orgánica, el potencial redox en los sedimentos decrece con la profundidad por debajo de la superficie del sedimento (**Figura 5**). A cierta profundidad, la cual depende de la composición, contenido orgánico y de la tasa de acumulación de sedimentos, tiene lugar la reducción y disolución de los óxidos de manganeso y hierro. La disolución aumenta la concentración de manganeso y hierro disuelto del agua intersticial resultando en un gradiente de concentración que causa la migración de iones a través del agua intersticial hacia la superficie del sedimento (Sundby et al., 1981; Sundby et al., 1986). Los óxidos de manganeso comienzan a disolverse en los sedimentos bajo condiciones subóxicas o ligeramente oxidantes, mientras que los óxidos de Fe se reducen en los sedimentos anóxicos. El Mn^{+2} difunde hacia arriba y precipita como óxido de manganeso en la parte más oxidante de la columna de sedimento. A mayores profundidades en los sedimentos, comienza la reducción de óxido de Fe a Fe^{+2} y el hierro ferroso se difunde hacia arriba y precipita en forma de óxido de Fe en la parte ligeramente oxidante de la secuencia de sedimentos (Callender, 2005).

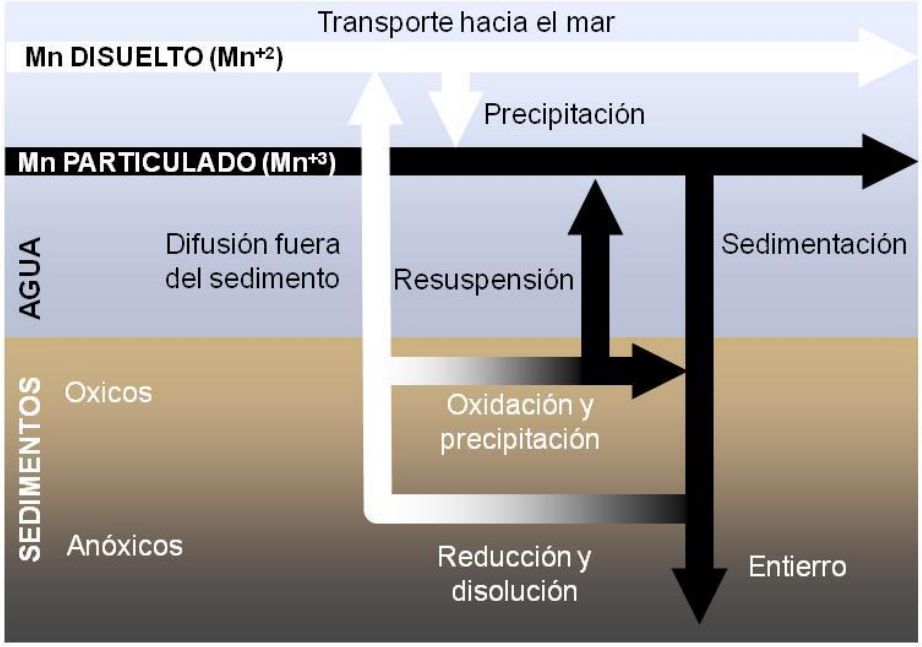

Figura 5. Ciclo de reducción-oxidación del Mn en la interacción sedimento-agua de un estuario.

1.2.3 Metales en estuarios y ambientes costeros

Un estuario es un cuerpo de agua costero semi-cerrado que posee una conexión libre con el mar abierto y, dentro del cual, el agua de mar es mensurablemente diluida con el agua dulce proveniente del drenaje terrestre (Pritchard, 1967). A pesar de que los ambientes estuariales figuran entre los ecosistemas más productivos en la tierra (Chapman and Wang, 2001), frecuentemente están sujetos a un gran aporte de contaminantes debido al asentamiento de grandes centros urbanos e industriales en sus costas.

Debido a la importancia de estos ambientes, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) estableció en 1987 el *Programa Nacional de Estuarios* (PNE) con el objeto de identificar, restaurar y proteger los estuarios significativos para los Estados Unidos. En la actualidad hay 28 estuarios dentro del Programa, entre los que se encuentran la Bahía de San Francisco, el Canal Puget, la Bahía de Massachussets, la Bahía de Tampa y el Puerto de Boston (www.epa.gov).

El destino geoquímico de los elementos en los estuarios y en los ambientes marinos costeros adyacentes ha sido un punto de gran interés durante las últimas décadas (Shumilin et al., 2002). Comparado con el comportamiento de los metales en los océanos o lagos, el sistema estuarial es más complejo y dinámico debido a los fuertes gradientes de numerosas variables físicas y químicas (salinidad, temperatura, pH, oxigeno disuelto y potencial redox), la concentración variable del material suspendido y a los complejos procesos hidrodinámicos

(Salomons and Förstner, 1984). En los estuarios la salinidad controla la partición de los contaminantes entre los sedimentos y las aguas superficiales o intersticiales. Los coeficientes de reparto sólido/disuelto de los metales (K_d= concentración particulado/concentración disuelto) pueden disminuir, aumentar o permanecer constantes cuando aumenta la salinidad, dependiendo de la importancia relativa de procesos contrapuestos: la desorción (debido al aumento de la complejación con aniones y/o aumento de la competición con sitios de adsorción con los cationes del agua de mar), o la coagulación, floculación y precipitación en donde los sedimentos actúan como principales depósitos (Chapman and Wang, 2001; Chapman, 2002).

1.2.4 Compartimientos ambientales tratados en esta tesis

Partículas sedimentables

Los sedimentos suspendidos juegan un rol extremadamente importante en el transporte y ciclado geoquímico de los metales traza en los sistemas acuáticos (Turner and Millward, 2002). El material suspendido puede actuar como un secuestrador de metales en el agua, por lo tanto, una gran parte de los metales presentes en el ambiente acuático están asociados con las partículas suspendidas. Cuando la velocidad del flujo disminuye, las partículas gruesas y los agregados sedimentan. Sin embargo, parte del material suspendido, las partículas finas y el material coloidal, tienen una baja velocidad de sedimentación y pueden permanecer en suspensión por largos períodos de tiempo y por lo tanto pueden ser transportadas por largas distancias (de Groot et al., 1976). Generalmente, la mayoría de los metales tienen una mayor concentración en el material suspendido comparado con los sedimentos depositados debido a la mayor superficie por unidad de masa del material más fino (Miller and Miller, 2007).

Para calcular los flujos de metales en los sistemas acuáticos pueden ser utilizados dos métodos: el primero consiste en determinar la concentración de metales en testigos de sedimentos y calcular las tasas de sedimentación mediante la datación con radioisótopos como el ^{210}Pb (Fuller et al., 1999). El otro método, el que se ha utilizado en esta tesis, es el uso de trampas de sedimentos en las cuales es colectado el material en sedimentación durante un período definido. El contenido de metal es luego analizado y de este modo puede ser estimado la carga de metales durante ese período de tiempo. Varios tipos de trampas de sedimentos han sido empleadas por numerosos investigadores para comparar las composiciones y flujos del material particulado y los sedimentos subyacentes (Feely et al., 1982).

Sedimentos

Una vez que los metales asociados con el material suspendido en la columna de agua son progresivamente depositados en la superficie de los sedimentos, numerosas transformaciones biogeoquímicas tienen lugar en y por debajo de la interface agua-sedimento cambiando la distribución de los metales traza entre las fases sólida y líquida (Lesven et al., 2008). Dependiendo de las condiciones ambientales como el pH, el potencial redox y la presencia de quelantes orgánicos, los sedimentos pueden actuar como reservorios o fuentes de metales a las aguas subyacentes (Förstner and Wittmann, 1983; Förstner, 1987). Debido al rol relevante de los sedimentos en los ciclos biogeoquímicos de los metales, se han publicados numerosos estudios en los últimos 30 años concentrados en la interacción agua-sedimento en diferentes ambientes acuáticos (de Groot, et al., 1976; Bopp and Biggs, 1981; Song and Müller, 1999).

El uso de sedimentos tiene numerosas ventajas con respecto al agua para el monitoreo de ambientes acuáticos:

1) Más del 90% de la carga de metales pesados en los sistemas acuáticos se encuentra unido a las partículas en suspensión y a los sedimentos (Calmano et al., 1993), lo cual hace más simple el análisis de laboratorio y tiende a producir datos más confiables.
2) Mientras que la concentración de metales disueltos presenta una considerable variabilidad temporal, la concentración en los sedimentos es relativamente estable (Rainbow, 1995).
3) Dado que la sedimentación es un proceso continuo, los sedimentos pueden actuar como archivos de historia ambiental. Los testigos de sedimentos han sido rutinariamente utilizados para determinar la deposición histórica de los metales en los ambientes acuáticos (Tuncer et al., 2001).

Peces

La contaminación de los ríos por metales pesados se ha convertido en una cuestión de gran preocupación durante las últimas décadas, no sólo debido a la amenaza para los abastecimientos públicos de agua, sino también por los peligros asociados al consumo humano de los recursos pesqueros contaminados (Terra et al., 2008).

Para el normal metabolismo los peces requieren metales esenciales (Cu, Zn) como micronutrientes, que son tomados como metales disueltos o particulados a partir del medio circundante o de la dieta. Al igual que la ruta de los metales esenciales, los no esenciales también son absorbidos y acumulados en los tejidos de los peces (Filipovic and Raspor, 2003). Los metales pesados pueden ingresar en los peces por 3 posibles vías: a través de las branquias, considerada como la vía más directa e importante, a través de la ingestión de comida, también importante, y por último y con una importancia menor, a través de la superficie corporal (Amundsen et al., 1997).

En cuanto a la distribución interna de los elementos en los peces, son bien conocidas las diferencias de concentración según los órganos, la función y la forma química del elemento. En el caso de los elementos traza tóxicos, las mayores concentraciones se encuentran en órganos detoxificadores como hígado y riñón. A pesar de que el músculo es un órgano que generalmente no acumula grandes cantidades de metales pesados, es la fuente de los metales traza en la dieta humana.

La acumulación de contaminantes en los organismos incluye procesos complejos controlados por diferentes factores *endógenos* y *exógenos*. Los factores exógenos reflejan los parámetros ambientales como la especiación del metal o el pH, la temperatura y la alcalinidad del ambiente acuático circundante, mientas que los factores endógenos incluyen las especies, la edad, el tamaño, el estado fisiológico y el tipo de alimentación (Moiseenko and Kudryavtseva, 2001).

1.3 Especiación y biodisponibilidad de metales

1.3.1 Especiación química

En (1984) Tessier et al., investigando la relación entre la partición de los metales en sedimentos y su acumulación en un molusco de agua dulce, observó que los niveles de metales en los organismos no estaban relacionados con las concentraciones totales de los sedimentos adyacentes, sino que estaban directamente relacionados con los niveles en las fracciones de más fácil extracción, sugiriendo que la biodisponibilidad de un metal está inversamente relacionada a su fuerza de unión a las distintas fracciones de los sedimentos.

En suelos y sedimentos, los elementos existen en varias formas diferentes y se asocian con una amplia gama de componentes. En general se reconoce que la información sobre las formas físico-químicas de los elementos es necesaria para la comprensión de su comportamiento ambiental (movilidad, transporte, biodisponibilidad). Aunque no existe una definición generalmente aceptada del término, la especiación se puede definir en términos generales como la identificación y cuantificación de las diferentes especies, formas o fases en las que se encuentra un elemento (Tack and Verloo, 1995).

Los procedimientos de extracción secuencial se encuentran entre los métodos más comunes para la evaluación de especiación de metales traza en suelos y sedimentos contaminados. Estos métodos extractivos determinan únicamente una especiación definida operacionalmente y consisten en la exposición sucesiva de una misma muestra a soluciones extractantes de fuerza creciente con el fin de determinar la distribución de los elementos traza existentes en las distintas fracciones o sea su especiación en fracciones de distinta naturaliza fisicoquímica.

1.3.2 Extracción química secuencial

Son numerosos los esquemas de extracción secuencial desarrollados en las últimas décadas. Las principales diferencias entre ellos radican en el número de fracciones consideradas, en la elección de los extractantes y en las condiciones en las que se lleva a cabo el procedimiento (tiempo de extracción, la temperatura o las condiciones de agitación). Una característica compartida por todos ellos es que los procedimientos son relativamente prolongados y complejos (Mahan et al., 1987). Actualmente los esquemas de extracción secuencial principalmente utilizados son el de Tessier et al. (1979) y el desarrollado por el

Community Bureau of Referente (BCR) conocido actualmente como Standards, Measurements and Testing Program (SM&T). Este último ha sido desarrollado con el objeto de armonizar los diferentes esquemas empleados y consiste en 4 fracciones de extracción (Ure et al., 1993): *metales intercambiables* (**fracción 1**), *metales asociados a óxidos de hierro y manganeso* (**fracción 2**), *metales ligados a la materia orgánica* (**fracción 3**) y *metales residuales* (**fracción 4**). Los metales potencialmente removilizables y por lo tanto biodisponibles comprenden aquellos extraídos en las primeras 3 fracciones (*no residuales*) mientras que la *fracción residual* se considera inerte y no disponible para los organismos. El método BRC ha sido ampliamente utilizado en sedimentos de agua dulce y marinos (Ramos et al., 1999; Morillo et al., 2004; Pardo et al., 2004), suelos (Ho and Evans, 2000; Kim and McBride, 2006; Pareuil et al., 2008) y lodos de depuradoras (Fuentes et al., 2004; Kazi et al., 2006).

Los problemas metodológicos asociados a estos procedimientos son muy variados y han sido abordados por numerosos autores (Rapin et al., 1986; Kheboian and Bauer, 1987; Martin et al., 1987; Tessier and Campbell, 1988; Belzile et al., 1989; Nirel and Morel, 1990; Qlang et al., 1994). Entre los problemas más comunes se encuentran: la selectividad de los reactivos empleados, la propia definición operativa de estos métodos, la redistribución de los metales entre las distintas fases durante la extracción, las condiciones experimentales bajo las que se llevan a cabo las metodologías y la escasez de materiales de referencia. A pesar de todos los problemas metodológicos, los procedimientos de extracción secuencial constituyen en la actualidad la mejor aproximación para describir la asociación geoquímica de los elementos con las diferentes fracciones de las muestras.

En trabajos previos realizados sobre la especiación de metales en sedimentos superficiales del Río de la Plata con reducido (Aeroparque) y alto impacto antrópico (Berazategui), se observó un claro contraste entre los dos sitios (Tatone et al., 2007). En efecto, en la zona menos contaminada la mayoría de los metales (Cu, Ni, Cr, Fe, Zn y Pb) se encontraron en la fracción residual, no biodisponible (F4= 91±8,9%), a excepción del Mn que se encontró principalmente en la fracción de los óxidos (F2= 60%). En contraste, en los sedimentos de la descarga cloacal los metales se encontraron mayormente en las fracciones potencialmente biodisponibles (∑F1-F3= 61, 73, 85, 85, 96 y 100% para el Mn, Pb, Ni, Cu, Zn y Cd respectivamente), excepto el Fe y el Cr que se encontraron principalmente en las fracción residual (F4= 53-66%). Entre las fracciones biodisponibles, la ligada a la materia orgánica fue la más relevante para Pb, Cd y Cu (67-84% del total) mientras que para el Mn y Fe la predominante fue la intercambiable (F1) que representó 67-83%. En base a estos resultados se decidió investigar la especiación de los metales en el material sedimentable como fuente de exposición dietaria de los sábalos.

1.4 Área de estudio

1.4.1 El Río de la Plata: características generales del área

El Río de la Plata, ubicado sobre la costa Este de Sudamérica, es el colector de la segunda cuenca hidrográfica más grande del continente. El área de drenado cubre 3.170.000 km^2 e incluye parte de Argentina, Bolivia, Brasil, Paraguay y Uruguay (CARP, 1989). Es un estuario somero y turbio, que tiene 320 km de largo y un ancho de 35 km en su origen y 230 km en la desembocadura, con una superficie aproximada de 35500 km^2 **(Figura 6).** El estuario recibe agua dulce a través de un número de tributarios, de los cuales los más importantes son los ríos Paraná (en sus dos brazos principales, Guazú-Bravo y Palmas) y Uruguay, que le aportan de 23000 a 28000 m^3/seg., con máximas en otoño y mínimas en verano. La concentración de sedimentos en suspensión en las aguas del Río de la Plata varía entre 100-300 mg l^{-1} (Urien 1967; CARP, 1989). Parte de los sedimentos transportados por el Paraná (principalmente arenas como carga de fondo) son depositados en el delta que el mencionado río forma en su desembocadura con el Río de la Plata (Framiñan et al., 1998).

En base a su morfología y dinámica, puede ser dividido en dos regiones principales **(Figura 6)**: la *superior (*ocupada enteramente por agua dulce) y la *inferior* (predominantemente mixohalina), divididas por la Barra del Indio, un área poco profunda que cruza el río en una línea desde Punta Piedras–Montevideo (CARP, 1989). Debido a la presencia de bancos y de canales de marea, en el Río de la Plata Interior, se generan tres corredores de flujo con escasa mezcla entre ellos, cada uno de los cuales conduce las aguas descargadas por los ríos Paraná de las Palmas, Paraná Guazú y Uruguay (Nagy et al., 2008).

Cerca del límite de intrusión salina hay una región con una alta concentración de sedimentos en suspensión denominada *Zona de Máxima Turbidez* (Framiñan and Brown, 1996). Esta se origina debido a la floculación del material suspendido debido a la inversión de las cargas por incremento de la carga iónica en la punta de la cuña salina y a la resuspensión del sedimento debido a las agitación de las mareas (Acha et al., 2008).

La distribución de sedimentos superficiales de fondo del Río de la Plata presenta un arreglo gradacional de texturas relacionado con la capacidad de transporte del flujo de agua y los procesos mencionados de floculación en el inicio de la zona de mezcla: desde arenas en la cabecera del río, a limos en la región intermedia y limos arcillosos hacia la desembocadura, donde se superponen a arenas constituidas por sedimentos relictos del Holoceno (Urien, 1966; 1967; 1972).

Figura 6. Río de la Plata con área de estudio indicada por el recuadro negro.

Los primeros 80 km de la costa argentina, desde la ciudad de Buenos Aires a la ciudad de La Plata, se encuentran fuertemente poblados (~15 millones de habitantes) e industrializados (~50% de la capacidad industrial del país) produciendo un severo impacto ambiental en el área costera (Esteves et al., 2000). Numerosos ríos, arroyos y canales contaminados, como los ríos Reconquista y Riachuelo (con su puerto y complejo petroquímico), los canales Sarandí, Santo Domingo y Jiménez descargan efluentes sin tratar directamente en el área costera (Kurucz et al., 1998; Topalián et al., 1999; FREPLATA, 2005). A su vez, la mayor cloaca de la ciudad de Buenos aires descarga alrededor de 2 millones de m^3 $día^{-1}$ de efluentes sin tratar de ~5 millones de habitantes **(Figura 7)** a 2,5 km de la costa en Berazategui (Malpartida, 2001). Estas descargas resultan en grandes flujos verticales de carbono orgánico (1,2±1,2 g cm^{-2}), hidrocarburos (15±14 mg cm^{-2}) y PCBs (1,1±0,8 µg cm^{-2}) en el ecosistema costero (Colombo et al., 2005a; 2005b; 2006; 2007c). Estos estudios se han concentrado en el impacto de los contaminantes orgánicos, pero los flujos y la distribución de los metales en esta área costera son poco conocidos. El único antecedente concerniente a los metales en la zona costera es un estudio del material particulado en suspensión, sedimentos arenosos costeros y almejas asiáticas colectados en siete localidades desde la cabecera del estuario al comienzo de la intrusión salina, en una área menos impactada ~140 km al sur de Buenos Aires. De acuerdo a estos datos el Río de la Plata aparece como un sistema moderadamente contaminado exhibiendo concentraciones de metales en el rango de otros estuarios urbanizados e

industrializados del mundo, encontrándose concentraciones decrecientes de Cu y Cr en el material particulado en suspensión al aumentar la distancia de Buenos Aires con incremento paralelo del Mn hacia la zona de máxima turbiedad (Bilos et al., 1998).

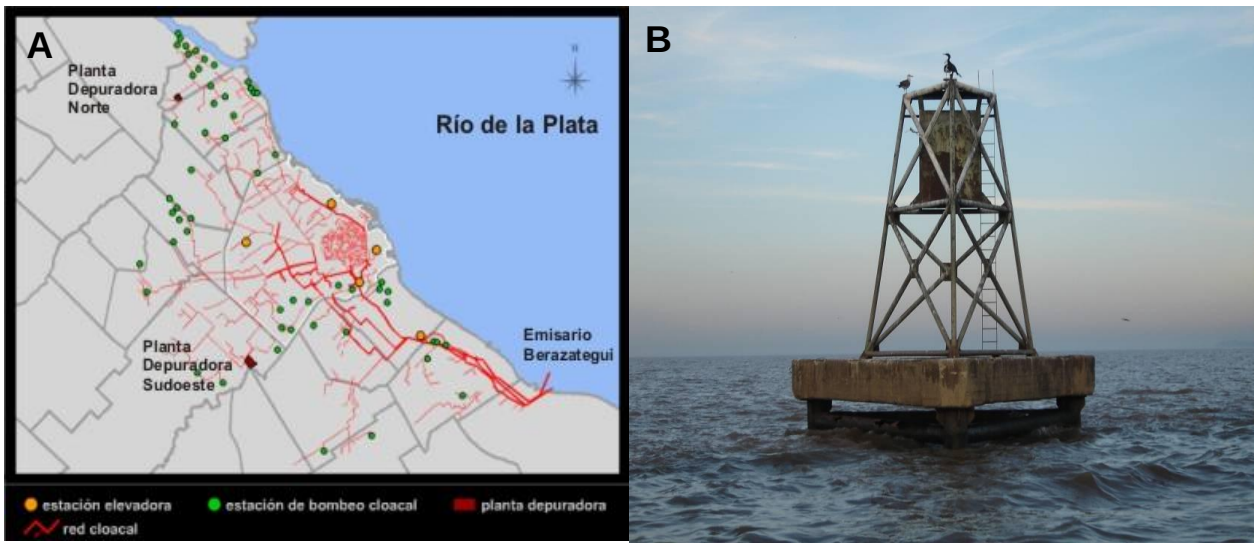

Figura 7.**A**: Red cloacal (Tomado del Atlas Ambiental de Buenos Aires: www.atlasdebuenosaires.gov.ar). **B**: Torre que marca el extremo del emisario cloacal de Berazategui.

La importancia de esta zona radica en que sus aguas son utilizadas con fines recreativos, para la pesca comercial y deportiva y como fuente de provisión de aguas crudas para la potabilización a través de las plantas General San Martín y General Belgrano ubicadas en Palermo y Bernal respectivamente.

1.4.2 El sábalo: características de la especie seleccionada

El sábalo (*Prochilodus lineatus*; Valenciennes, 1847) es un pez de régimen iliófago que se extiende prácticamente sobre toda la cuenca del Plata. Es la especie más abundante de la cuenca, pudiendo constituir más del 60% de la biomasa íctica (Bonetto et al., 1969). Es un detritívoro estricto con numerosas adaptaciones anatómicas y fisiológicas para la eficiente recolección y digestión de detritus (Bowen, 1983). Posee labios gruesos protráctiles y una cavidad bucal con forma de “V” invertida, para separar las partículas inorgánicas gruesas de la materia orgánica floculante, seguida de un aparato filtrador branquial formado por cuatro pares de arcos branquiales (Oliveros and Occhi, 1972). El estómago es bicameral, con una porción cardiaca dorsal, que actúa como cámara de almacenamiento, y una porción pilórica ventral, que

gracias a su gruesa pared muscular, realiza la digestión mecánica (Domitrovic, 1983). Entre el estómago pilórico y el intestino surgen numerosos ciegos pilóricos, probablemente vinculados a la digestión química del alimento (Sverlij et al., 1993). A pesar de que el intestino es más corto que el de otros peces detritívoros, presenta un amplio desarrollo de los pliegues de la mucosa que aumentan la superficie de absorción intestinal. Estas adaptaciones a la detritivoría resultan en una elevada eficiencia de absorción de la materia orgánica que puede llegar al 50-60% y son acompañadas por adaptaciones comportamentales orientadas a la búsqueda de sitios ricos en detritus orgánicos (Bowen, 1983).

El sábalo realiza extensas migraciones trófico-reproductivas íntimamente vinculadas al ciclo hidrológico del río (Agostinho et al., 2004). Los sábalos del Río de la Plata se desplazan en otoño aguas arriba, pudiendo recorrer más de 1000 km antes de alcanzar las zonas de reproducción. En primavera, los sábalos inician la migración aguas abajo, en dirección a las áreas tróficas del río Paraná inferior y del Río de la Plata.

P. lineatus es el pez de agua dulce de mayor importancia pesquera en la Argentina, siendo explotado artesanal o industrialmente en toda su área de distribución. Es comercializado para el consumo humano e industrializado para la producción de aceite y harina de pescado, la cual es utilizada para la manufactura de alimento balanceado (Sverlij et al., 1993). La exportación hacia otros países exhibió un claro crecimiento en los últimos años, llegando a un máximo de 31879 toneladas en el 2004 por un valor de más de U$S 10 millones (Clarín 30/05/2005).

La descarga de efluentes urbano-industriales sin tratar en la costa del área Metropolitana de Buenos Aires introduce una gran cantidad de materia orgánica relativamente fresca de fácil asimilación para los sábalos. La similitud, en términos de composición bioquímica, entre los contenidos estomacales y el material en sedimentación, sugieren que los sábalos se alimentan directamente sobre la capa floculenta, rica en materia orgánica, depositada en la interfase agua-sedimento (Speranza and Colombo, 2009). Los sábalos de Berazategui poseen un contenido lipídico muscular excepcionalmente elevado (24±14% peso húmedo), tanto en comparación al de los sábalos de Paraná (8,0±10%) como a los valores citados en la literatura para el sábalo y para otras especies (Speranza, 2008).

La especialización del sábalo para absorber la materia orgánica detrítica favorece la bioacumulación paralela de los contaminantes particulados lo que sumado a su gran abundancia, bajo costo e importancia económica, lo convierten en una ruta crítica de contaminación para la población (Colombo et al., 2000; Colombo et al., 2007a; b).

A pesar de que los niveles de metales en peces han sido ampliamente reportados en la literatura, cabe destacar que existen pocos estudios precedentes de metales en peces del Río de la Plata, básicamente orientados a peces de la Bahía Samborombón en el Río de la Plata exterior (Marcovecchio and Moreno, 1993; Marcovecchio, 2004; De Marco et al., 2006). Los estudios existentes de metales en sábalos del Río de la Plata demuestran que estos presentan bajas concentraciones de metales en el músculo, estando en el rango inferior de los valores reportados para otros ambientes (Colombo, et al., 2000). No se encontró relación entre el contenido de metal y el tamaño y el peso de los peces (Villar et al., 2001) y la concentración de metales no difiere significativamente entre machos y hembras (Lombardi et al., 2010). No existe información disponible de la relación entre la abundancia de metales en sedimentos y material sedimentable, su especiación en las distintas fracciones geoquímicas y la bioacumulación de metales en sábalos del Río de la Plata.

1.5 Hipótesis y Objetivos

1.5.1 Hipótesis

En base a la problemática descripta precedentemente se plantean las siguientes hipótesis:

- Las partículas fuertemente orgánicas que sedimentan en la zona costera del Río de la Plata constituyen el flujo antrópico de metales más relevante.
- Los sedimentos reflejan el impacto de los aportes a lo largo de gradientes decrecientes de metales con la distancia a las fuentes.
- La biodisponibilidad de los metales varía en función de su afinidad por la materia orgánica en sedimentación que sufre una fuerte alteración en la interfase sedimento-agua.
- La biodisponibilidad de los metales es entonces más elevada en las partículas en sedimentación que en los sedimentos subyacentes.
- Debido a una optimización energética de la dieta iliófaga, los sábalos se alimentan del material floculento recién sedimentado de los efluentes.
- Los sábalos con esta estrategia de alimentación tienen niveles más elevados de metales antropogénicos en comparación con aquellos del sector norte de la cuenca.

1.5.2 Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es estudiar los flujos verticales, la biodisponibilidad y la acumulación de metales pesados en sedimentos costeros del Río de la Plata y su bioacumulación en el sábalo (*Prochilodus lineatus*).

1.5.3 Objetivos específicos

1) Evaluar las fuentes de metales pesados (tributarios y partículas cloacales) en el sector costero del Río de la Plata.
2) Caracterizar la composición, flujos verticales y variabilidad de metales pesados en el material sedimentable.
3) Caracterizar la composición de metales pesados en sedimentos subyacentes.
4) Evaluar los aportes antrópicos mediante el cálculo de Factores de Enriquecimiento.
5) Realizar el inventario de metales acumulados en los sedimentos costeros.
6) Evaluar la biodisponibilidad de los metales en material sedimentable y sedimentos.
7) Estudiar la bioacumulación de los metales pesados en sábalos.

CAPITULO 2

Materiales y métodos

2.1 Muestreo

2.1.1 Partículas sedimentables

Las partículas sedimentables fueron colectadas a 1,5 m de la superficie con trampas de sedimento fijas desplegadas en cercanía del difusor cloacal de Berazategui durante 17-48 horas a unos 200 m aguas arriba y abajo durante el período 2004-2006 y sólo aguas arriba entre 2006 y 2010 (**Tabla 3**). Las trampas consistían en un tubo Falcon® de 50 ml acoplado a la boca de un embudo plástico de 78 cm^2 de superficie que podía ajustarse sobre un cabo tendido entre un lastre y una boya para mantener la verticalidad en la columna de agua **(Figuras 8 y 9A)**. Debido al corto período de despliegue y para evitar una posible contaminación no se utilizó ningún tipo de preservante en las trampas. Para minimizar la captura de material de fondo resuspendido en esta área costera poco profunda, los eventos de tormentas fueron específicamente evitados en el esquema de muestreo.

Tabla 3. Despliegues de trampas de sedimento.

Despliegue	Fecha	Horas	Posición	Estación
1	23 Febrero 2004	36	Up-Dw	Verano
2	29 Marzo 2004	20	Up-Dw	Otoño
3	13 Mayo 2004	45	Up-Dw	Otoño
4	24 Noviembre 2004	24	Up-Dw	Primavera
5	31 Mayo 2005	34	Up-Dw	Otoño
6	8 Julio 2005	25	Up-Dw	Invierno
7	17 Octubre 2005	48	Up-Dw	Primavera
8	20 Diciembre 2005	35	Up-Dw	Primavera
9	21 Febrero 2006	28	Up-Dw	Verano
10	20 Septiembre 2006	29	Up	Invierno
11	15 Febrero 2007	25	Up	Verano
12	15 Mayo 2007	43	Up	Otoño
13	23 Agosto 2007	36	Up	Invierno
14	25 Agosto 2008	25	Up	Invierno
15	24 Noviembre 2008	26	Up	Primavera
16	14 Abril 2009	17	Up	Otoño
17	18 Agosto 2009	48	Up	Invierno
18	4 Marzo 2010	25	Up	Verano
19	11 Mayo 2010	48	Up	Otoño
20	22 Agosto 2010	23	Up	Invierno
21	13 Octubre 2010	26	Up	Primavera

Up: aguas arriba. Dw: aguas abajo

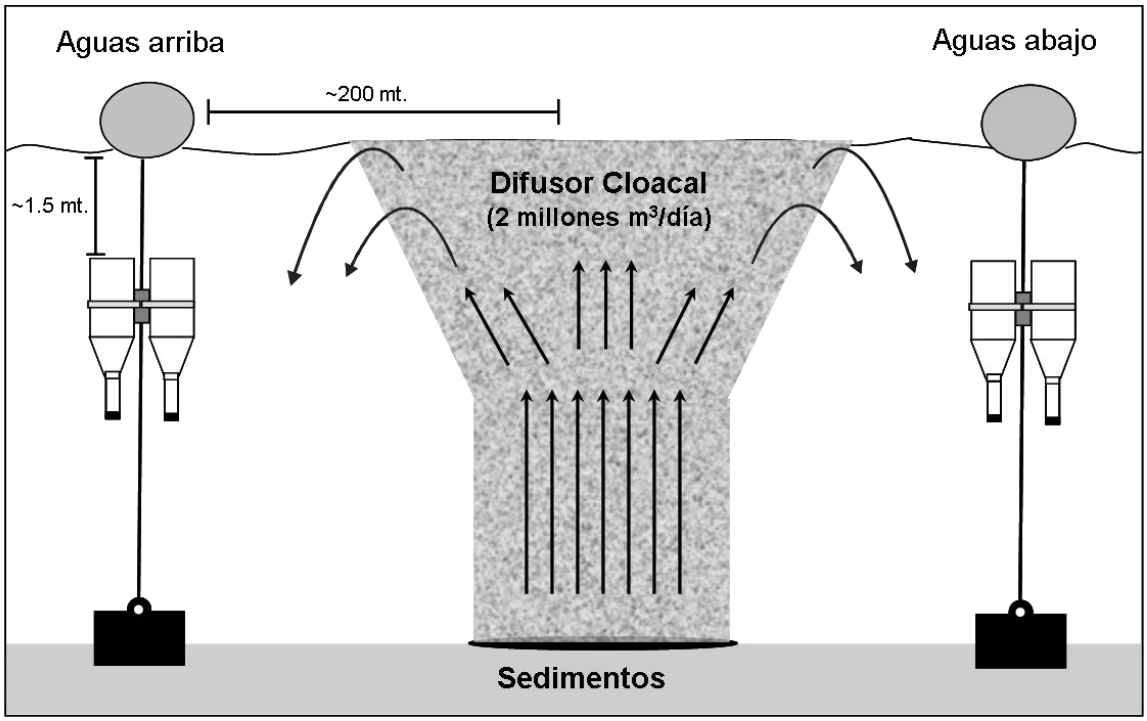

Figura 8. Esquema de la disposición de las trampas para la colección del material en sedimentación.

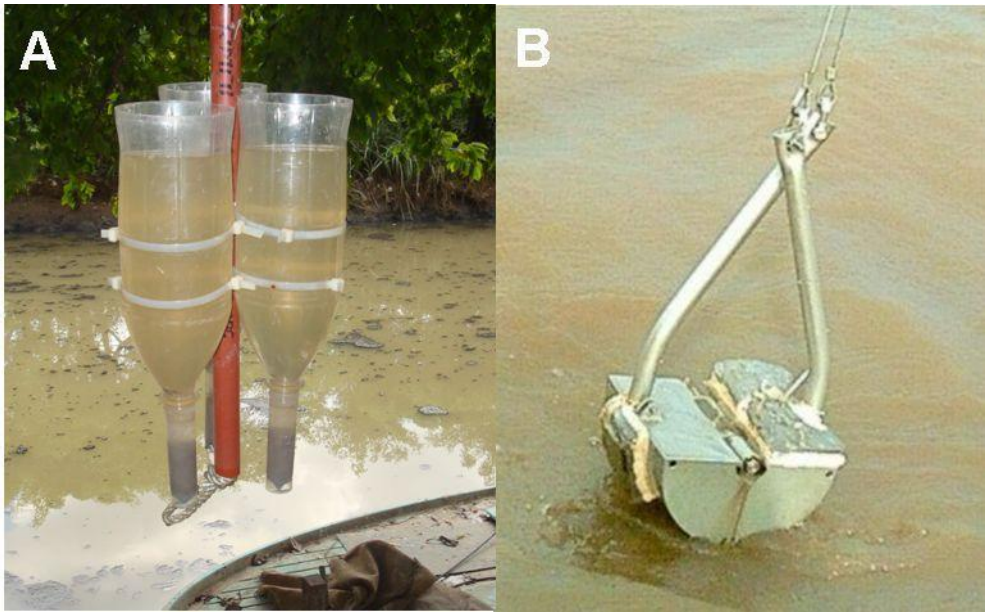

Figura 9. A: Trampas con material sedimentable. **B**: Draga con sedimentos superficiales.

2.1.2 Sedimentos superficiales

El muestreo de sedimentos fue llevado a cabo entre el 2002 y el 2003 cubriendo 50 km de la región superior del estuario del Río de la Plata **(Figura 10)**. Los sedimentos superficiales fueron colectados a lo largo de 13 transectas perpendiculares a la costa a 1, 2,5 y 4 km con una draga Hydro-Bios Kiel (Alemania) tipo Van Veen de acero inoxidable de 250 cm^2 de superficie **(Figura 9B)**. Cada muestra de sedimento fue cuidadosamente tomada de la porción central de la draga con una cuchara plástica y almacenadas congeladas, o a suficientemente baja temperatura (~4ºC) para limitar la actividad biológica y química en recipientes prelavados con ácido.

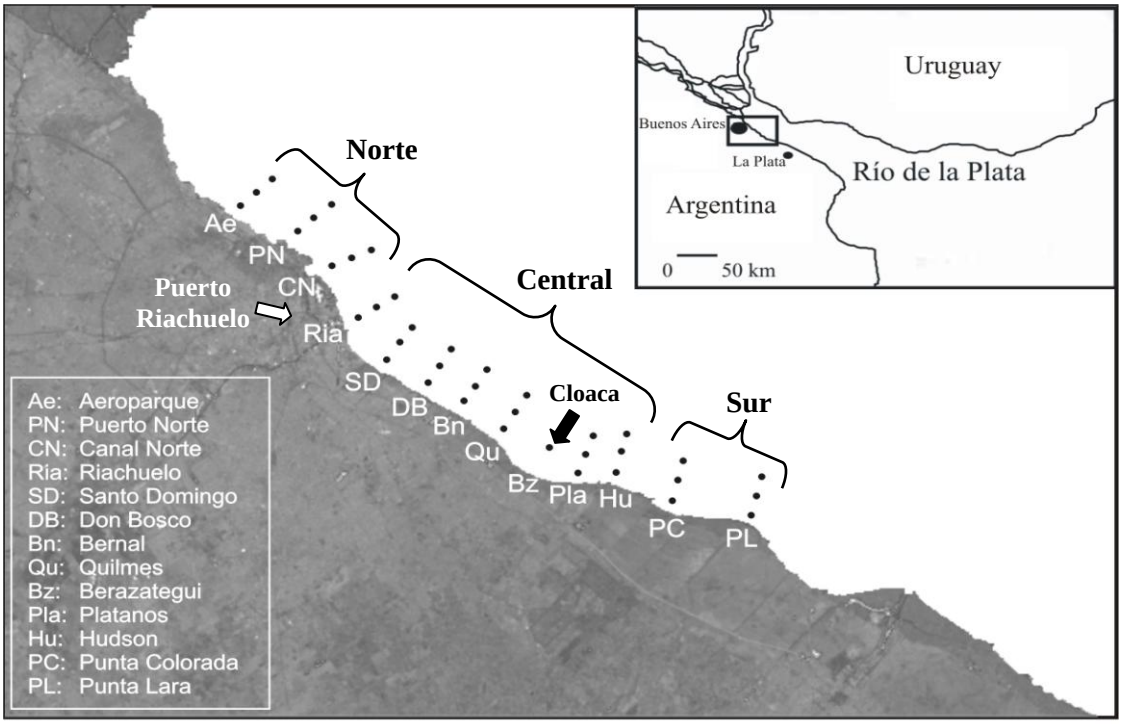

Figura 10. Área de estudio en el Río de la Plata mostrando las estaciones de muestreo (basada en una imagen satelital Landsat).

Complementariamente, con el objeto de caracterizar los aportes de los tributarios al Río de la Plata, en el 2009 se tomaron muestras de sedimentos superficiales en las desembocaduras de 11 tributarios al Río de la Plata entre la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y La Plata (de norte a sur): Riachuelo, Arroyo Sarandí, Arroyo Santo Domingo, Arroyo Jiménez, Aliviador Arroyo Jiménez, Arroyo Las Conchitas, Arroyo Baldovinos, Arroyo Pereyra, Arroyo Rodríguez, Arroyo Villa Elisa y Arroyo El Gato.

2.1.3 Peces

La captura de sábalos fue encargada a pescadores artesanales de las zonas de muestreo. Los peces fueron recolectados en el Río de la Plata, en la zona de influencia de la descarga cloacal de Berazategui. Complementariamente se realizó un muestreo de sábalos en 2 estaciones a lo largo del río Paraná (Esquina y Empedrado) para caracterizar una línea de base en los sectores menos afectados de la cuenca. Los sábalos fueron medidos (longitud estándar: desde el extremo de la boca hasta la base de la aleta caudal), pesados y sexados (por inspección de las gónadas), disecándose una muestra de músculo dorso-lateral para su posterior análisis **(Figura 11)**. Los hígados fueron cuidadosamente aislados del resto de las vísceras, pesados y guardados en recipientes plásticos. Las muestras de músculo e hígado fueron congeladas hasta su posterior análisis en el laboratorio.

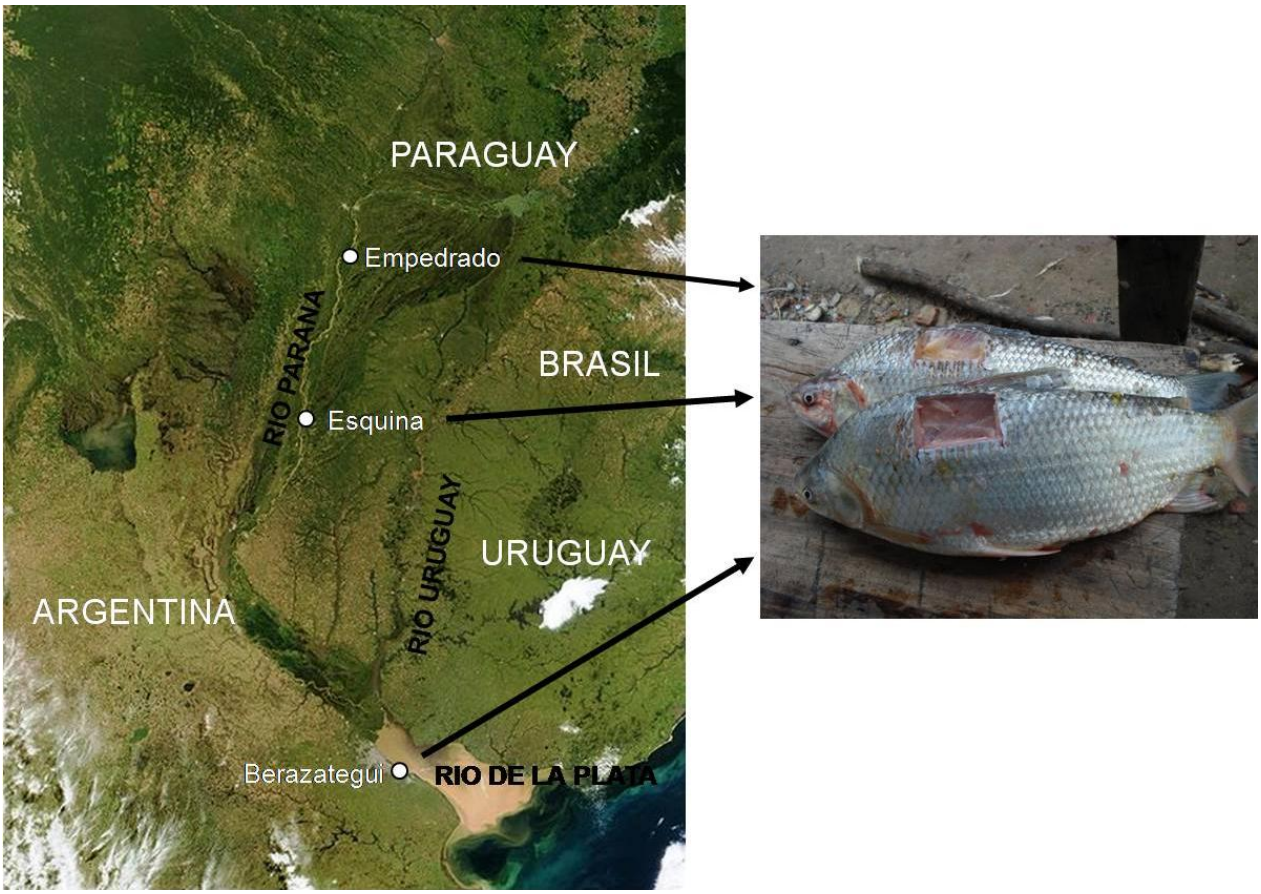

Figura 11. Muestreo de músculos e hígados de sábalos (*Prochilodus lineatus*).

2.2 Análisis fisicoquímicos

2.2.1 Determinación del contenido de humedad y carbono orgánico de los sedimentos

Las muestras de sedimentos se homogenizaron, separándose alícuotas para la determinación del contenido de humedad como diferencia entre peso húmedo y peso seco (secado en estufa a 105ºC hasta peso constante; Jüngwirth, 1979) y la determinación del carbono orgánico total (COT) por combustión catalítica a alta temperatura con un analizador elemental Flash EA 1112 (Termo Finnigan, CE Instruments) efectuado por otro miembro del LAQAB.

2.2.2 Análisis granulométrico de los sedimentos

El estudio granulométrico se ha llevado a cabo con el objeto de conocer la distinta distribución de tamaño de grano de los sedimentos, debido a que las variaciones en la composición granulométrica afectan el contenido de metales (de Groot et al., 1982; Loring and Rantala, 1992)

El análisis granulométrico de los sedimentos comprendió la determinación de su composición relativa en 3 clases de tallas de grano: *arena* (d > 62,5 μm), *limo* (62,5 μm < d >3,9 μm) y *arcilla* (3,9 μm > d). La separación del material grueso (arena) se realizo por tamizado y la de los materiales finos (limos y arcillas) aplicando el principio de Stokes (la velocidad de sedimentación de una partícula es proporcional a su d^2) con el "método de la pipeta" (Folk, 1980).

2.2.3 Digestión de las muestras

<u>Metales totales en sedimentos</u>

Alrededor de 1 g de sedimento homogeneizado fueron digeridos con *aqua regia* (3:1 v/v, HCl - HNO_3) y H_2O_2 en planchas calefactoras eléctricas a 100ºC. (Hseu et al., 2002). Luego de la digestión, los extractos fueron centrifugados (3000 rpm, 10 min), diluidos a 25 ml con agua deionizada y almacenados en botellas de polietileno. Todo el material de plástico y vidrio usado durante este trabajo fue cuidadosamente lavado con ácido (10% HNO_3) y enjuagado con agua deionizada.

Metales totales en peces

Las muestras de músculo (sin piel, escamas ni huesos) e hígados fueron homogeneizadas, colocadas en cápsulas de Petri y secadas en estufa (100°C durante 24 horas). Alrededor de 0,5 g fueron digeridos con 6 ml de ácido nítrico 65% calidad suprapur (Merck) en un horno microondas.

La digestión fue realizada con un digestor de microondas CEM MARS 5 (CEM Corporation, Matthews, NC) con recipientes HP-500 *Plus* (100 ml) equipados con membranas de ruptura (**Figura 12**). El sistema emite una potencia de salida de 1600 W a una frecuencia de 2455 MHz y posee un control continuo de presión (ESP-1500 Plus) y temperatura (RTP-300 Plus) dentro de los recipientes para asegurar una operación segura y la reproducibilidad de los métodos. Las ventajas de la digestión por microondas con respecto a los métodos clásicos son los menores tiempos de digestión, la menor pérdida de elementos volátiles, menores cantidades de ácidos utilizados (disminuyendo la señal del blanco) y ausencia de contaminación cruzada de las muestras (Kingston and Jassie, 1986; Kubrakova, 1997).

Figura 12. Digestor microondas y carrusel con 14 recipientes HP-500 *Plus.*

Las muestras fueron digeridas por duplicado con un programa de digestión de 4 etapas (**Tabla 4**). Con cada serie de muestras se procesaron blancos siguiendo la misma metodología utilizada para las muestras. Una vez digeridas las muestras fueron transferidas a un tubo Falcon® y llevadas a 20 ml con agua deionizada.

Tabla 4. Programa de digestión utilizado para la digestión de los músculos e hígados.

ETAPA	POTENCIA (W)	TIEMPO (MIN)	PRESION MAX (PSI)	TEMP MAX (ºC)
I	150	4	250	150
II	300	4	250	150
III	0	2	250	150
IV	400	4	250	150

2.2.4 Procedimiento de la extracción química secuencial

La extracción se realizó de acuerdo con el método BCR de extracción secuencial (Ure et al., 1993). El procedimiento de la extracción se detalla a continuación (**Tabla 5**). Este esquema de extracción se aplicó en el material sedimentable colectado próximo al difusor cloacal de Berazategui.

Tabla 5. Protocolo de extracción secuencial.

Etapa	Reactivos / Concentración	Fracción
1	Acido acético (CH_3COOH) 0,11 M	*Metales intercambiables*
2	Clorhidrato de hidroxilamina ($NH_2OH \cdot HCl$) 0,1 M	*Metales asociados a óxidos de hierro y manganeso*
3	Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) 30%, 8,8 M + Acetato de amonio (CH_3COONH_4) 1 M	*Metales ligados a la materia orgánica*
4*	*Agua regia* (HCl + HNO_3, 3:1 v/v)	*Metales residuales*

* no incluida en el protocolo BCR original

***<u>Primera etapa</u>*:**

Alrededor de 1 g de muestra seca (o su equivalente en muestra húmeda) se colocó en un tubo de polipropileno de 50 ml, se le agregó **20 ml de ácido acético 0,11 M** y se agitó mecánicamente durante 16 horas (durante toda la noche) a temperatura ambiente. Transcurrido este período, se centrifugó a 2000 rpm durante 10 minutos y se extrajo el sobrenadante

colocándolo en un nuevo recipiente para su posterior análisis. Finalmente el residuo se lavó agregándole 15 ml de agua deionizada, agitándolo por 5 min y luego centrifugando durante 10 min. El agua de lavado se desechó teniendo cuidado de no perder parte de la muestra.

***Segunda etapa*:**

Al residuo de la fracción anterior se le agregó **20 ml de clorhidrato de hidroxilamina 0,1 M** y nuevamente se agitó la muestra durante 16 horas a temperatura ambiente. Operando de igual forma que en la primera etapa se separó el extracto mediante centrifugación y se extrajo el sobrenadante en un nuevo tubo. Nuevamente se lavó el residuo y se desecho el agua.

***Tercera etapa*:**

Al residuo de la segunda etapa se le agregó **5 ml de peróxido de hidrógeno 8,8 M** y se digirió durante una hora a temperatura ambiente (calentando y agitando manualmente de forma ocasional para que se produzca un buen ataque de la muestra). Transcurrido este periodo se colocó la muestra en un baño termostático a 85ºC durante una hora y luego se aumento la temperatura de este para reducir el volumen a unos pocos mililitros. A continuación se añadió una segunda alícuota de **5 ml de peróxido de hidrógeno 8,8 M** y se calentó en el baño a 85ºC durante una hora. Al cabo de ese tiempo se destapo el tubo y se aumento la temperatura del baño para que la muestra se evapore hasta la sequedad. Posteriormente se agrego **25 ml de acetato de amonio 1 M** y se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente. Operando de forma similar a las etapas anteriores, se separó el extracto del residuo centrifugado y se enjuagó la muestra.

***Cuarta etapa*:**

Finalmente, utilizando 4 ml de agua regia y 5 ml de agua deionizada se transfirió el residuo de la tercera etapa a un erlenmeyer de 100 ml y se realizó el ataque en plancha caliente a 100ºC durante 1 hora. Se dejó enfriar la muestra unos minutos y se le añadió 8 ml de *agua regia* y se digirió a reflujo hasta concentrar la muestra a ~5 ml. Una vez transcurrido ese tiempo, se centrifugó y separó el líquido sobrenadante en un tubo de polipropileno.

El control de calidad incluyo la realización de blancos en cada etapa de extracción, duplicados de muestras y mediante la comparación de la suma de los metales extraídos en las 4 etapas de la extracción secuencial con el contenido total de metales: % Recuperación= (∑4 etapas/ contenido total) x 100. Se suelen considerar satisfactorios los resultados obtenidos al comprobar que la suma del contenido de metales en las fracciones extraídas se encuentra en un rango de variación no superior a ±10% del valor total del metal en la muestra no tratada (Tessier et al., 1980). Para la determinación de los metales asociados a cada una de las fracciones se prepararon patrones con los mismos reactivos utilizados para preparar las soluciones extractantes con objeto de minimizar los efectos de matriz.

2.2.5 Cuantificación de metales

Las concentraciones de Fe, Mn, Zn, Cr, Cu, Pb, Ni y Cd en sedimentos superficiales y partículas sedimentables fueron determinadas usando un espectrofotómetro de absorción atómica Thermo Elemental Solaar M5 equipado con corrector de background, mechero de 100 mm y llama de aire-acetileno. Para la preparación de las curvas de calibración se utilizaron estándares originales de alta pureza Johnson Matthey PLC. Para eliminar las interferencias de matriz, todos los reactivos usados para las muestras fueron agregados en las mismas proporciones a los estándares. Para suprimir la ionización durante la absorción en la llama fue agregado como modificador 1500 µg/ml de K a los extractos de las muestras y a las soluciones estándar (Loring and Rantala, 1992).

Los límites de cuantificación oscilaron entre 0,38 y 2,00 $\mu g\ g^{-1}$ para el Zn y Pb respectivamente. La concentración de metales en los blancos de reactivos fue por debajo de los límites de detección para todos los elementos. La precisión de las determinaciones fue testeada mediante el análisis de 8 muestras duplicadas promediando 1-2% para el Fe, Zn, Cu, Mn y Cr, 4,3±5,1% para el Ni y 9,0±13% para el Pb. La eficiencia de extracción fue evaluada mediante el análisis de materiales de referencia certificados CRM020-050 RTC (suelo) y CRM005-050 RTC (suelo con aporte cloacal). Los porcentajes de recuperación oscilaron entre 68-135% para el Ni y Cr respectivamente en suelo, y entre 74-98% para el Cr y Zn, en suelo con aporte cloacal (**Tabla 6**).

Tabla 6. Evaluación de la exactitud en la determinación de metales con Materiales de Referencia Certificados.

	Metales en suelos (µg g^{-1})			***Suelos con aporte cloacal (µg g^{-1})***		
	Certificado	**Medido**	**Recuperación (%)**	**Certificado**	**Medido**	**Recuperación (%)**
Fe	191706 ± 17737	205575	**107**	12650 ± 1370	11440	**90**
Mn	945 ± 92,8	978	**103**	172,4 ± 20,3	150	**87**
Cu	729 ± 69,9	811	**111**	465,4 ± 39,4	436	**94**
Zn	3011 ± 287	2847	**95**	625,2 ± 74,2	614	**98**
Cr	13,6 ± 5,65	18,4	**135**	41,3 ± 5,32	30,5	**74**
Pb	5111 ± 692	6341	**124**	89,2 ± 12,4	84,6	**95**
Ni	16,9 ± 5,42	11,6	**68**	26 ± 4,32	25,3	**97**
Cd	15,4 ± 3,39	13,1	**85**	13,7 ± 1,37	13,4	**98**
Recuperación media			**104**	**Recuperación media**		**92**

Las concentraciones de Fe y Zn en músculo fueron determinados con llama de aire/acetileno, mientras que el Mn, Cu, Cr, Ni, Pb y Cd fueron determinados con horno de grafito Solaar GF95. El equipo cuenta con una cámara de video que permite obtener una imagen en tiempo real del interior del tubo de grafito para monitorear la inyección y las distintas etapas del análisis (**Figura 13**). Se utilizaron cubetas de electrografito con recubrimiento pirolítico de vida extendida (ELC), nitrógeno como gas inerte y un automuestreador FS95 con capacidad para 60 muestras. Las condiciones instrumentales y los programas de temperatura del horno para los diferentes metales se presentan en la **Tabla 7**. La altura del pico fue utilizada para la cuantificación de los metales.

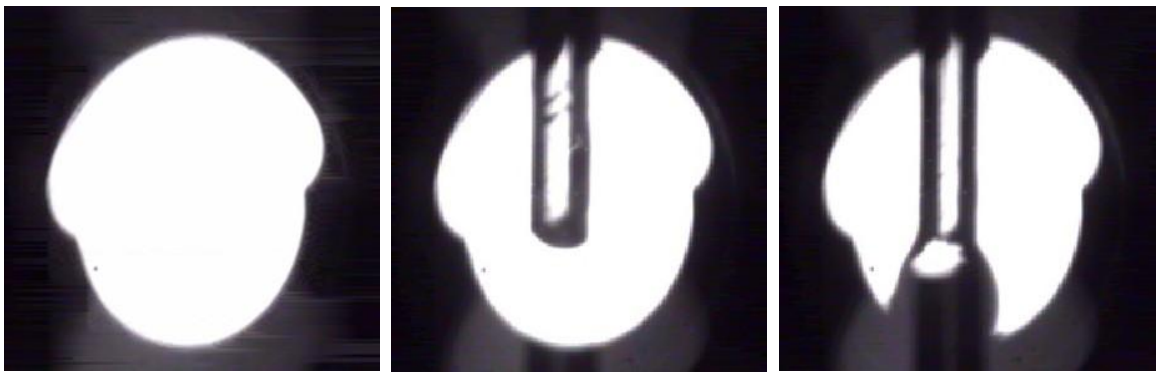

Figura 13. Inyección de la muestra en el tubo de grafito.

Tabla 7. Condiciones instrumentales y programas del horno de grafito.

	Mn	Cu	Cr	Ni	Pb	Cd
Condiciones instrumentales						
Longitud de onda (nm)	279,5	324,8	357,9	232,0	217,0	228,8
Rendija (nm)	0,2	0,5	0,5	0,2	0,5	0,5
Modificador (µl)	$Mg(NO_3)_2$	NH_4	$Mg(NO_3)_2$	–	NH_4	NH_4
Corrección de fondo	D2	–	–	D2	D2	D2
Programa de temperatura						
Secado 1						
Temperatura (ºC)	100	100	100	100	100	100
Tiempo (seg)	20	20	20	20	20	20
Rampa (ºC/seg)	10	10	10	10	10	10
Flujo Nitrógeno (l/min)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Secado 2						
Temperatura (ºC)	140	140	140	140	140	140
Tiempo (seg)	10	10	10	10	10	10
Rampa (ºC/seg)	10	10	10	10	10	10
Flujo Nitrógeno (l/min)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Calcinación						
Temperatura (ºC)	900	850	1200	1000	800	800
Tiempo (seg)	20	20	20	20	20	20
Rampa (ºC/seg)	150	150	150	150	150	150
Flujo Nitrógeno (l/min)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Atomización						
Temperatura (ºC)	1800	2100	2500	2500	1200	1000
Tiempo (seg)	3	3	3	3	3	3
Rampa (ºC/seg)	0	0	0	0	0	0
Flujo Nitrógeno (l/min)	–	–	–	–	–	–
Limpieza						
Temperatura (ºC)	2500	2500	2500	2500	2500	2500
Tiempo (seg)	3	3	3	3	3	3
Rampa (ºC/seg)	0	0	0	0	0	0
Flujo Nitrógeno (l/min)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

D2: lámpara de deuterio

2.3 Análisis e interpretación de datos:

2.3.1 Factores de Enriquecimiento (FEs)

Los metales al ser elementos comunes relativamente abundantes en la biosfera, la distinción entre fuentes naturales vs. antropogénicas puede ser dificultoso dependiendo de la composición de los suelos locales, sedimentos y material transportado por el aire y la intensidad de las descargas antropogénicas. Una propuesta muy difundida para caracterizar el impacto humano en la biogeoquímica de los metales traza ha sido la comparación con la composición de la corteza terrestre o sitios background a través de los denominados *Factores de Enriquecimiento*. Estos sin embargo, presentan algunas dificultades, básicamente asociadas a la incertidumbre debido a la composición variable de las rocas locales y los valores de corte para discriminar la influencia humana (Reimann and de Caritat, 2000; 2005). Los Factores de Enriquecimiento (FEs) fueron desarrollados inicialmente para especular el origen de los elementos en la atmósfera, la precipitación o en el agua de mar (Zoller et al., 1974; Duce et al., 1975), pero su uso fue progresivamente extendido a los estudios de suelos, sedimentos y otros materiales ambientales.

Los Factores de Enriquecimiento (FEs) fueron calculados mediante la siguiente fórmula:

$$FE= (Me/X)_{muestra} / (Me/X)_{corteza}$$

donde los términos $Me_{muestra}$ y $Me_{corteza}$ son las concentraciones respectivas del metal en consideración en la muestra estudiada y en la corteza superior, mientras que $X_{muestra}$ y $X_{corteza}$ son la concentraciones del *elemento de referencia* elegido en los mismos materiales. El elemento de referencia “X” debe estar poco afectado por procesos de lavado y mostrar poca variabilidad de ocurrencia. Los elementos que son comúnmente utilizados como elementos de referencia son: Al, Li, Sc, Zr, Fe. Es asumido que el radio M/X permanece constante y similar al valor de la corteza durante procesos naturales, pero que varia si un elemento es introducido por vía antropogénica. En este estudio los Factores de Enriquecimiento fueron calculados respecto a los valores de la corteza continental superior estimados por Wedepohl (1995) y respecto a sitios background a 4 km en el Río de la Plata, utilizando al Fe como elemento de referencia.

2.3.2 Valores guías de calidad de sedimentos

Dado que las regulaciones Argentinas no poseen niveles guías de calidad de sedimentos, las concentraciones de metales medidas en partículas sedimentables y sedimentos en esta tesis fueron comparadas con los valores guías canadienses de calidad de sedimentos para la protección de la biota acuática (SQGs). Los SQGs se derivan de la información toxicológica disponible sobre los efectos biológicos de los contaminantes asociados a sedimentos en organismos acuáticos (CCME, 2001). Dichas guías proponen dos niveles de referencia: el de umbral de efecto (TEL: *threshold effect level*) y el de efecto probable (PEL: *probable effect level*) para definir tres rangos de concentraciones, aquellas que rara vez (< TEL), ocasionalmente (entre TEL y PEL), y con frecuencia (> PEL) producen efectos biológicos adversos en los organismos acuáticos (**Tabla 8**).

Tabla 8. Valores guías canadienses de calidad de sedimentos de agua dulce para la protección de la biota acuática.

	TEL	**PEL**
Metal*	$\mu g\ g^{-1}$	
Zn	123	315
Cu	35,7	197
Cr	37,3	90,0
Pb	35,0	91,3
Cd	0,6	3,5

*No existen SQGs para el Fe, Mn ni Ni.

2.3.3 Factores de Bioacumulación (FBA)

Con el fin de calcular la biodisponibilidad de los contaminantes se determinó el Factor de Acumulación Biota-Sedimento para cada metal en músculo/hígado y material sedimentable. Este factor para cada metal es la relación entre su concentración en el organismo y en el sedimento. Los Factores de Bioacumulación (FBA) fueron calculados de acuerdo a la siguiente formula (Barron, 1995):

$$FBA = C_{tejido}/C_{sedimentos} \times 100\%$$

donde C_{tejido} es la concentración de metal en tejido ($\mu g\ g^{-1}$) y $C_{sedimentos}$ es la concentración de metal en sedimentos ($\mu g\ g^{-1}$).

2.3.4 Tratamiento estadístico de los datos

Los datos se presentan como *promedio ± desvío estándar*. El desvío estándar relativo (DER) se calculó como *(desvío estándar x 100) / promedio.* Para el análisis estadístico se utilizó el software XLstat (Addinsoft SRL, Paris).

El análisis de correlación de Pearson fue utilizado para evaluar la relación entre los metales, la fracción fina y el contenido de carbono orgánico de los sedimentos. Análisis de ANOVA y el test de comparación múltiple de Tukey´s fueron usados para testear las diferencias significativas en la concentración de metales pesados. La versión beta de KyPlot 2.0 fue usada para crear los gráficos 3D de la concentración de metales en sedimentos usando interpolación superficial (Akima Method).

La prueba de la correlación de Pearson fue utilizada para comprobar si hay relaciones significativas entre las concentraciones de metales y la longitud y el peso individual de los pescados.

Para evaluar las diferencias entre pares de medias entre los sábalos de Berazategui y los del norte se utilizo el test de *t* de Student. En todos los casos, el nivel de significancia utilizado fue $p < 0,05$.

CAPITULO 3

Resultados y discusión

3.1 Fuentes de metales pesados en el sector costero del Río de la Plata

3.1.1 Partículas sedimentables

En la **Tabla 9** se presentan las concentraciones de metales y carbono orgánico total (COT) en partículas sedimentables colectadas con trampas de sedimentos en las cercanías del emisario cloacal. Las trampas colectaron una cantidad considerable de material promediando un flujo total de 411±104 g m^{-2} $día^{-1}$ y una tasa de sedimentación de 5,5±2,1 cm $año^{-1}$ (densidad: 2,65 g cm^{-3}). El contenido de COT del material sedimentable es relativamente alto promediando 8,7±5,9%, comparado con 1,9% de los sedimentos del fondo (*ver contenido orgánico en sedimentos superficiales del Río de la Plata*), indicando un fuerte decaimiento de la materia orgánica en la interface agua-sedimento.

Tabla 9. Concentración de metales y carbono orgánico total (COT) en partículas sedimentables.

Fecha	Posición	COT	Fe	Mn	Zn	Cu	Cr	Pb	Ni
		%	µg g^{-1}						
Feb 04	**Up**	8,9	19163	255,6	303,9	141,6	93,6	158,4	-
	Dw	12,3	19679	266,0	401,5	176,1	128,0	126,3	-
Mar 04	**Up**	6,0	20774	275,8	175,7	55,8	42,4	47,9	-
	Dw	3,3	23891	297,6	206,3	85,1	58,3	73,8	-
May 04	**Up**	2,1	20119	274,9	137,5	42,0	44,6	26,5	17,5
	Dw	2,3	20193	268,9	138,0	40,6	44,3	26,2	17,8
Nov 04	**Up**	6,3	21690	348,0	266,5	97,8	76,4	84,3	20,6
	Dw	18,5	16748	242,5	460,0	220,0	112,5	68,0	37,0
May 05	**Up**	3,0	25708	309,0	201,0	62,5	78,1	42,0	18,7
	Dw	3,3	28227	335,0	228,0	68,0	88,7	53,4	23,1
Jul 05	**Up**	3,3	28030	494,3	219,0	63,5	113,4	50,5	22,3
	Dw	3,3	28982	513,7	222,9	62,8	113,1	38,1	22,4
Oct 05	**Up**	9,6	23445	390,3	345,4	100,7	124,2	78,1	26,3
	Dw	14,7	23413	349,4	428,6	136,4	179,9	112,6	34,3
Dic 05	**Up**	8,7	27353	478,5	370,1	127,2	181,9	78,6	25,3
	Dw	20,1	15526	183,6	601,9	417,9	147,0	440,9	54,3
Feb 06	**Up**	5,3	27774	480,4	300,5	97,0	106,8	62,7	26,1
	Dw	13,1	20067	308,8	464,3	149,2	169,1	121,2	30,4
Sep-06	**Up**	4,5	33454	450,5	237,4	66,9	99,8	42,4	23,0
Feb-07	**Up**	4,2	32440	495,2	234,6	70,3	77,0	45,0	22,4
May-07	**Up**	14,1	19655	312,5	447,1	111,3	93,9	68,8	26,5
Ago-07	**Up**	7,7	38748	500,6	347,3	98,4	117,2	59,2	27,6
Ago-08	**Up**	-	37199	512,9	506,3	143,7	124,1	87,5	46,4
Nov-08	**Up**	21,3	18424	92,5	671,0	186,6	116,4	151,1	28,3
Abr-09	**Up**	5,1	20269	244,7	323,5	103,4	71,0	59,9	32,0
Ago-09	**Up**	8,5	16745	212,5	289,9	85,0	64,1	69,7	24,8
Mar-10	**Up**	-	18311	334,6	192,3	57,2	86,8	34,1	16,2
May-10	**Up**	-	21426	315,1	463,2	88,5	255,0	52,3	21,8
Ago-10	**Up**	17,3	7370	133,9	402,2	105,4	143,2	82,7	16,6
Oct-10	**Up**	4,8	23845	551,5	246,0	75,1	127,1	42,9	21,4
Valores guías SQGs		**PEL**	**-**	**-**	**123,0**	**35,7**	**37,3**	**35,0**	**-**
		TEL	**-**	**-**	**315,0**	**197,0**	**90,0**	**91,3**	**-**

Las concentraciones de metales en el material en sedimentación son muy elevadas, especialmente de aquellos metales trazas con mayor influencia antropogénica (Zn, Cu, Cr, Pb y Ni). Los promedios generales decrecen desde el Fe (23289±6655 µg g^{-1}) > Mn (341±121 µg g^{-1}) ~ Zn (328±134 µg g^{-1}) > Cu (111±72 µg g^{-1}) ~ Cr (109±46 µg g^{-1}) > Pb (83±76 µg g^{-1}) >Ni (26±9 µg g^{-1}). La **Tabla 10** presenta las concentraciones de metales en partículas sedimentables colectadas en el Río de la Plata comparadas con las reportadas para otros ambientes. Los niveles detectados en esta tesis son similares en magnitud a los valores de las partículas sedimentables colectadas con trampas en sectores afectados por descargas cloacales en la Bahía de Massachusetts, EEUU (Bothner et al., 2002), de Sydney, Australia (Matthai et al., 2002) y del río Sena, Francia (Gasperi et al., 2009). A su vez, la concentraciones de metales determinadas en partículas sedimentables del Río de la Plata son 2-11 veces superiores para el Zn y Cu, y 2-4 veces mayores para el Cr y Pb, a los valores reportados para zonas con menor impacto antrópico como la Bahía Samborombón en el Río de la Plata exterior (Bilos et al., 2009b), el Mar Negro (Ergül et al., 2008), el Océano Pacífico próximo a la costa de Molokai, Hawai (Bothner et al., 2006), el Mar de los Sargazos (Huang and Conte, 2009) y el Mar Caribe (Bastidas et al., 1999).

Tabla 10. Concentración de metales (µg g^{-1}) en partículas sedimentables.

Ubicación	Fe	Mn	Zn	Cu	Cr	Pb	Ni	Referencia
Berazategui, Río de la Plata	23289	341	328	111	109	83	26	Esta tesis
Bahía Samborombón	43975	1204	100	27	28	20	20	Bilos et al., 2009
Molokai, Hawaii	–	–	31	10	33	3	17	Bothner et al., 2006
Mar Negro	46300	829	154	47	57	34	18	Ergül et al., 2008
Mar de los Sargazos	2943	191	114	49	–	42	33	Huang and Conte, 2009
Mar Caribe	12400	–	49	15	–	24	–	Bastidas et al., 1999
Trampas con aporte cloacal								
Bahía Massachusetts, EEUU	–	–	136	41	172	–	–	Bothner et al., 2002
Sydney, Australia	25500	134	409	61	70	63	35	Matthai et al., 2002
Río Sena, Francia	–	–	354	74	57	66	26	Gasperi et al., 2009

La comparación de las concentraciones de metales determinadas en las partículas sedimentables del Río de la Plata con los valores guía canadienses de calidad de sedimento indica que las concentraciones de Zn, Cu, Cr y Pb se encuentran en su mayoría en el rango comprendido entre el TEL y el PEL sugiriendo efectos biológicos adversos ocasionales para la biota acuática (**Tabla 8; Figura 15**). A su vez, en varias muestras se superó el valor por encima del cual los efectos biológicos adversos se espera ocurran frecuentemente (PEL; Cr: 19 muestras > 90 µg g^{-1}; Zn: 14 > 315 µg g^{-1}; Pb: 6 > 91,3 µg g^{-1}; Cu: 2 > 197 µg g^{-1}). Estos resultados indican que existiría un riesgo elevado de efectos adversos en los organismos acuáticos que estén en contacto con las partículas sedimentables, especialmente relacionados con el Cr (63% de las muestras) y el Zn (47% de las muestras). Los riesgos decrecen en los sedimentos de fondo por la reducción de las concentraciones de metales debido a la mezcla con material más grueso y menos contaminado (*ver sedimentos superficiales del Río de la Plata*).

La **Figura 14** presenta las relaciones entre las concentraciones de metales y el carbono orgánico total (COT) en partículas sedimentables. Se observa un comportamiento contrastante entre los metales redox-sensitivos como el Fe y Mn que presentan una tendencia decreciente con el aumento del carbono orgánico (R^2=0,33), y el resto de los metales que muestran una relación directa con el COT (Cu, Cr, Pb y Ni; R^2=0,33-0,60), más significativa en el caso del Zn (R^2=0,88). Esta diferencia se debe a los distintos mecanismos que controlan la dinámica de los metales según sus características: procesos redox versus aportes antrópicos. Así, ocurre una removilización de los metales redox-sensibles al desarrollarse condiciones anóxicas debido a la fuerte carga orgánica de las partículas. En estas condiciones, el metabolismo anaerobio de los microbios al degradar la materia orgánica utiliza los óxidos de Fe y Mn como aceptores de electrones, que al reducirse pasan a la fase disuelta ($F^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$; $Mn^{+4} \rightarrow Mn^{+2}$) disminuyendo la concentración en las partículas. El comportamiento contrario de aumento de las concentraciones de Cu, Cr, Pb, Ni y Zn con el contenido orgánico refleja la predominancia de los aportes antrópicos en el control de la distribución de estos metales que asociados al material más fino y orgánico, decantan en las cercanías del difusor cloacal.

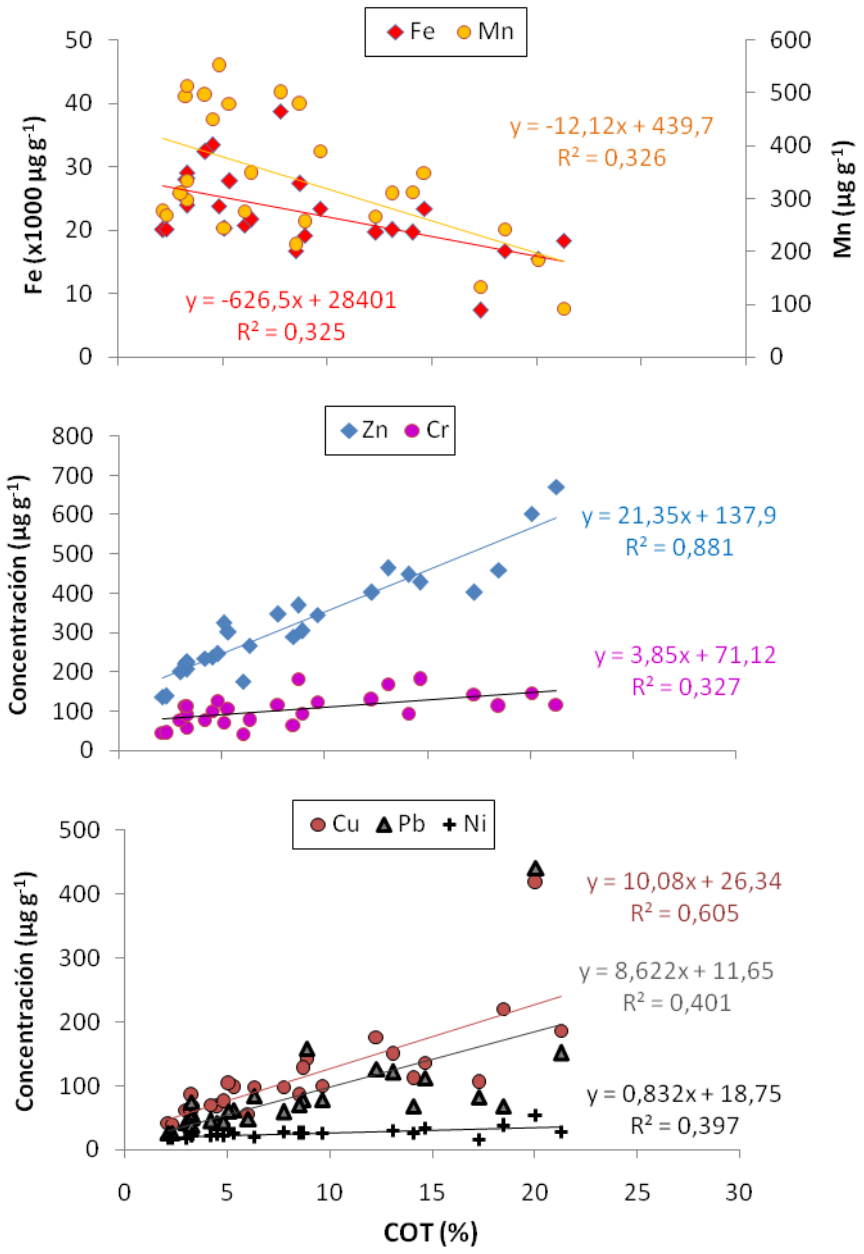

Figura 14. Relaciones entre las concentraciones de metales y el carbono orgánico total (COT) de las partículas sedimentables.

Las concentraciones de metales en las partículas sedimentables presentaron una variabilidad contrastante entre los distintos metales. La variabilidad incluye tanto componentes temporales como espaciales y fue baja para los metales mayoritarios (Fe y Mn: DER: 29-36%) y el Ni (DER: 34%), y aumenta para el Zn y Cr (DER: 41-42%) y especialmente para el Cu y Pb (DER: 65-91%; **Figura 15**). Las partículas presentaron concentraciones más elevadas durante los meses cálidos y lluviosos de octubre a marzo (10-19% para el Zn, Cr y Ni y 69-99% para el Cu y Pb) con picos máximos en diciembre del 2005 y noviembre del 2008 posiblemente reflejando el lavado y transporte más eficiente de residuos de puertos y canales contaminados durante el período lluvioso estival, como ha sido observado para contaminantes orgánicos (Colombo et al., 2007c). También se verifica un máximo en período invernal, en agosto del 2010. A su vez, en el período 2004-2006 en el que se desplegaron trampas aguas arriba y aguas abajo del difusor cloacal, las concentraciones de metales resultaron más elevadas aguas abajo del emisario (21-40% para el Zn, Cr y Ni y 69-72% para el Cu y Pb), reflejando la extensión de la pluma del efluente alargada en la dirección predominante a la corriente del río.

Las elevadas tasas de sedimentación registradas (~5 cm año^{-1}) sumada a las altas concentraciones de metales dan como resultado elevados flujos verticales de metales (Ni: 9,3±8,8; Pb: 44±64; Cr: 45±28; Cu: 55±61; Zn: 133±94; Mn: 134±52; Fe: 9034±2762 mg m^{-2} día^{-1}). Como fue observado para compuestos orgánicos (Colombo, et al., 2007c), estos flujos están entre los mayores reportados en la literatura, superiores (excepto para el Fe y el Mn) que los observados en la Zona de Máxima Turbiedad y Bahía Samborombón en el Río de la Plata (Bilos et al., 2009b) y muy superiores a los reportados en áreas costeras marinas adyacentes a Sydney, Australia (Matthai et al., 2002) y en el Mar Negro en la costa este de Turquía (Ergül et al., 2008).

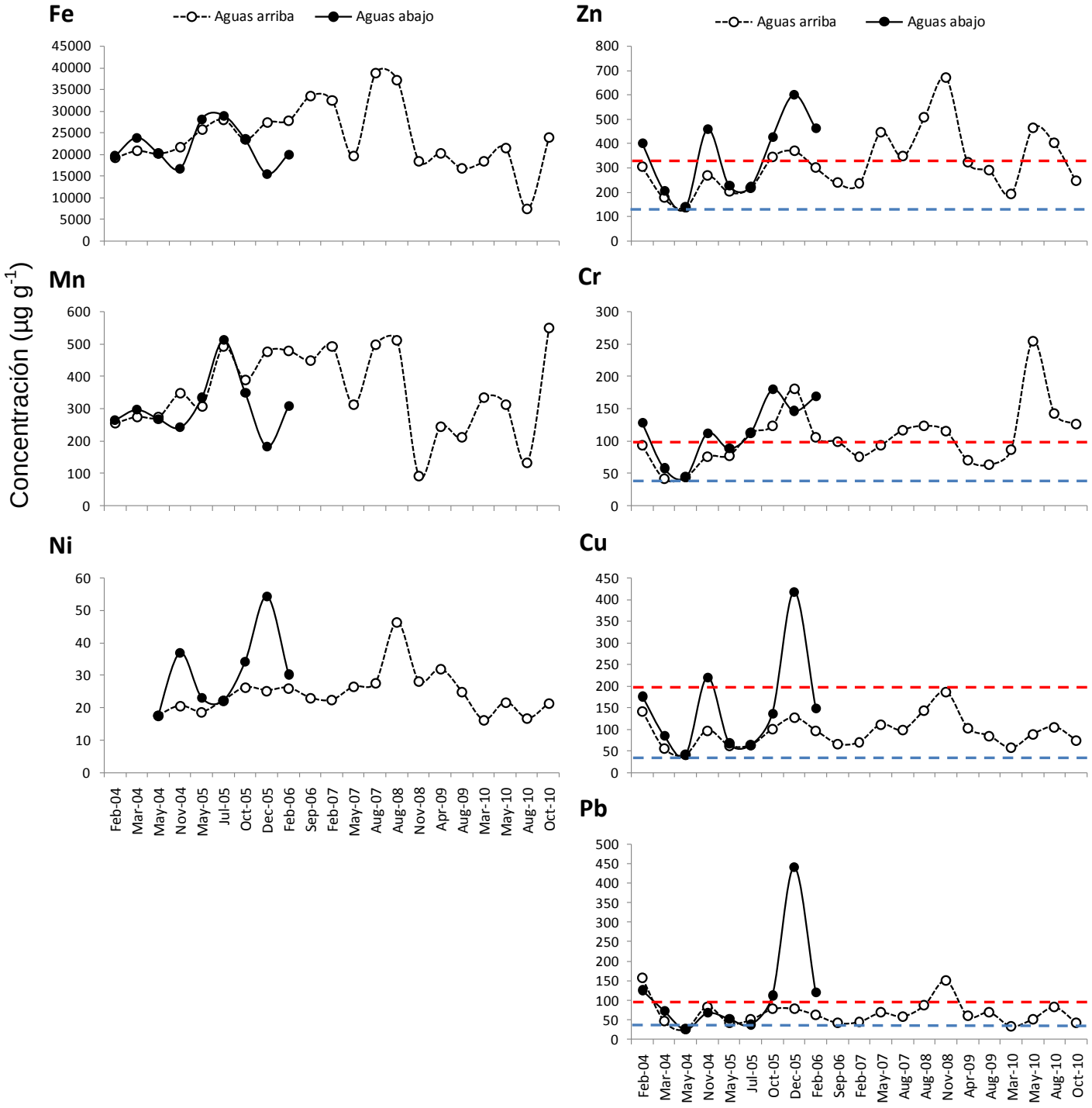

Figura 15. Variabilidad de los metales en las partículas sedimentables. Las líneas punteadas horizontales muestran los valores guías de calidad de sedimentos (TEL en azul y PEL en rojo).

3.1.2 Sedimentos de tributarios del Río de la Plata

La **Tabla 11** presenta el contenido de carbono orgánico total (COT) y las concentraciones de metales pesados en sedimentos superficiales de los tributarios del Río de la Plata. El contenido de carbono orgánico varía enormemente entre los tributarios, oscilando entre 0,75% en el arroyo Villa Elisa, a extremos de 33% en el Aliviador del arroyo Jiménez fuertemente contaminado. Los metales analizados también presentan una fuerte variabilidad, con concentraciones más bajas compatibles con aportes naturales predominantes en los arroyos que drenan zonas rurales (Baldovinos, Pereyra, Rodríguez y Villa Elisa) y valores extremos 1-2 órdenes de magnitud superiores en los que drenan zonas industrializadas (Riachuelo, Sarandí, Santo Domingo, Jiménez, Aliviador Arroyo Jiménez, Las Conchitas, El Gato). Comparados con los valores registrados en el material sedimentable, las concentraciones de metales en los sedimentos de los tributarios con mayor impacto son varias veces superiores: de 2 (Pb y Cu), 2-3 (Zn) a 4-10 veces mayores (Cr). Mientras que los arroyos que drenan zonas rurales presentan valores similares de Fe y Mn, pero muy inferiores de Zn, Cu, Cu, Pb y Ni que las partículas sedimentables.

Tabla 11. Concentración de carbono orgánico total (COT) y metales pesados en sedimentos de los tributarios al Río de la Plata

	COT	Fe	Mn	Zn	Cr	Cu	Pb	Ni
	%	µg g^{-1}						
Riachuelo	3,6	6618	58	389,3	1086,7	116,0	88,4	19,6
Aº Sarandí	2,4	3878	88	645,3	509,7	254,2	147,7	17,6
Aº Santo Domingo	2, 8	2425	64	262,7	54,0	116,9	81,3	19,7
Aº Jiménez	0,9	20103	1286	174,2	16,7	38,9	23,4	15,6
Aliviador Aº Jiménez	33,2	3472	50	992,7	16,7	86,8	45,7	20,9
Aº Las Conchitas	3,6	9705	121	618,7	429,6	48,8	38,0	10,4
Aº Baldovinos	0,9	10087	321	46,5	9,8	14,3	8,6	8,0
Aº Pereyra	0,8	14484	154	61,2	14,3	20,1	9,1	8,4
Aº Rodriguez	1,6	23298	559	78,6	19,0	26,9	29,4	20,6
Aº Villa Elisa	0,7	22106	247	86,1	21,0	28,5	13,8	14,9
Aº El Gato	6,3	21598	135	190,7	13,5	61,5	28,1	9,5
Valores guías SQGs	**PEL**	-	-	**123,0**	**37,3**	**35,7**	**35,0**	
	TEL	-	-	**315,0**	**90,0**	**197,0**	**91,3**	-

En la **Figura 16** se muestran las concentraciones de metales comparadas con los valores guías de calidad de sedimentos. La comparación con los valores guía indica que en la mayoría de los casos los arroyos que drenan zonas industrializadas superan el umbral de efecto (TEL) del Zn, Cu, Cr y Pb. Mientras que las concentraciones de metales del Riachuelo y la de los arroyos Sarandí, Aliviador Jiménez y las Conchitas superan el nivel de efecto probable (PEL) del Zn (315 µg g^{-1}), el Riachuelo, los arroyos Sarandí y las Conchitas superan ampliamente el del Cr (90 µg g^{-1}) y el arroyo Sarandí supera los del Cu y del Pb (197 y 91,3 µg g^{-1} respectivamente). Estos resultados indican que existe un riesgo muy elevado de que ocurran efectos adversos en los organismos acuáticos, principalmente relacionados con la exposición al Cr (5-12 veces mayores que el PEL) y al Zn (2-3 mayores que el PEL). Los elevados niveles de cromo encontrados en los sedimentos del Riachuelo y del Arroyo Sarandí (1087 y 510 µg g^{-1} respectivamente) probablemente reflejan la descarga de residuos sin tratamiento de las curtiembres ubicadas en las localidades de Lanús y Avellaneda (World Bank, 1995).

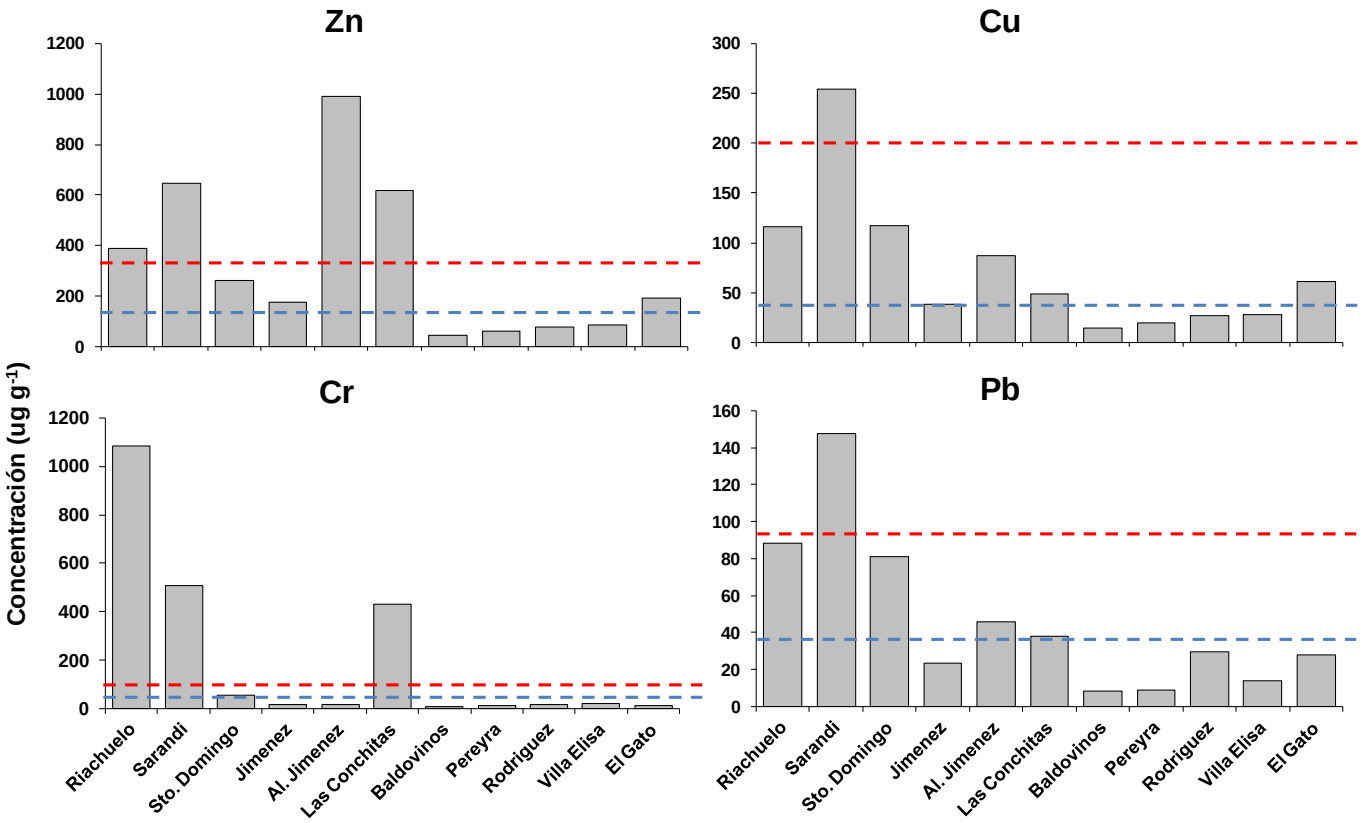

Figura 16. Concentraciones de metales en sedimentos de los tributarios. Las líneas punteadas horizontales muestran los valores guías de calidad de sedimentos (TEL en azul y PEL en rojo).

La **Figura 17** presenta las relaciones entre las concentraciones de metales y el COT en los tributarios del Río de la Plata. A pesar del número reducido de datos y los valores anormalmente elevados de COT y metales en los sedimentos de los tributarios, también se observa un comportamiento contrastante entre los metales redox-sensitivos (Fe y Mn) que presentan una tendencia decreciente con el aumento del carbono orgánico, y el resto de los metales que muestran una tendencia opuesta con el COT. Las correlaciones son menos significativas que en el caso del material sedimentable debido a los datos extremos; la muestra muy contaminada del aliviador Jiménez con un exceso orgánico de más de un orden de magnitud respecto a las otras muestras (33% COT) confirma la removilización de Fe y Mn bajo condiciones severamente anóxicas producida por la enorme carga orgánica.

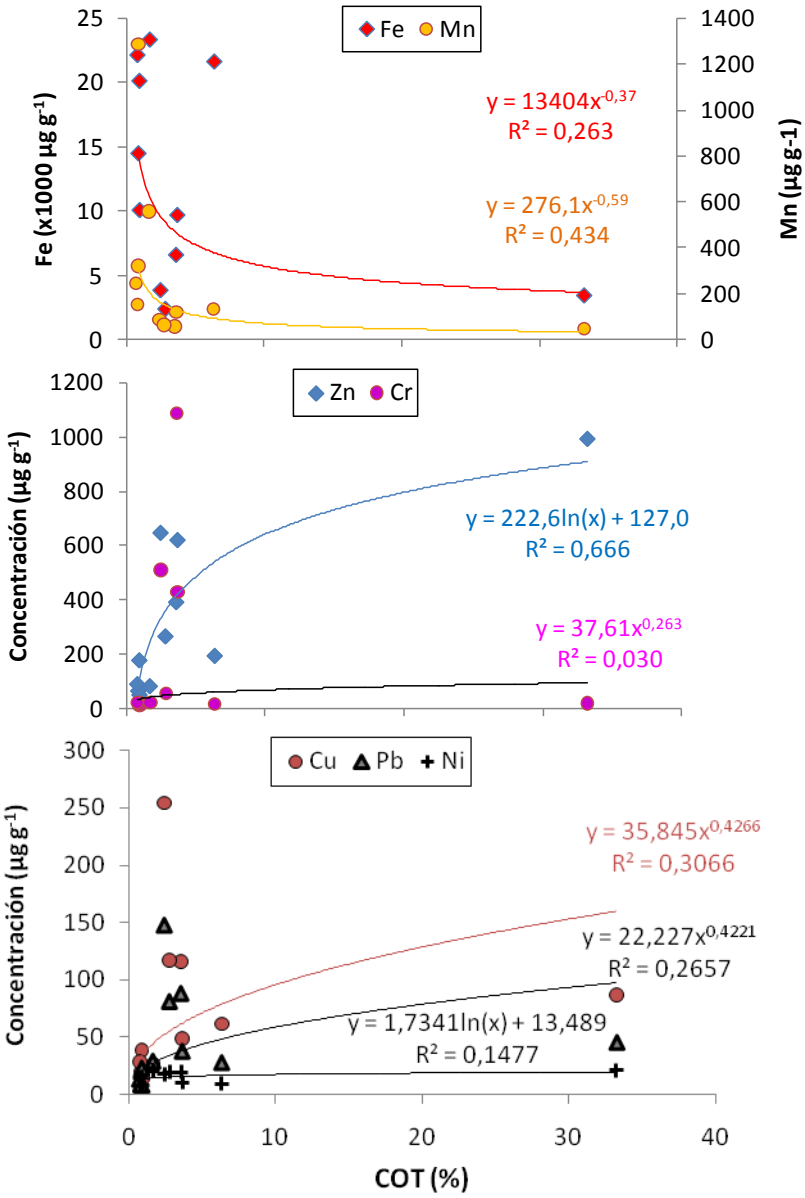

Figura 17. Relaciones entre las concentraciones de metales y el carbono orgánico total (COT) en sedimentos de los tributarios del Río de la Plata.

Los datos obtenidos en las desembocaduras de los tributarios indican que los arroyos que drenan zonas industrializadas (Riachuelo, Sarandí, Santo Domingo, Jiménez, Aliviador Arroyo Jiménez, Las Conchitas, El Gato) constituyen importantes fuentes de metales en el sector costero del Río de la Plata. Esto queda demostrado con las elevadas concentraciones encontradas en los sedimentos a 1 km de la costa en el Río de la Plata y con los valores decrecientes de metales con la distancia a la costa (*ver gradientes espaciales de metales en sedimentos superficiales del Río de la Plata*).

3.2 Sedimentos superficiales del Río de la Plata

3.2.1 Composición granulométrica, contenido orgánico y metales pesados

La **Tabla 12** presenta la composición granulométrica y el contenido de carbono orgánico y metales pesados de los sedimentos superficiales colectados a 1, 2,5 y 4 km aguas afuera de la costa metropolitana del Río de la Plata agrupadas en las áreas Norte, Central y Sur. Los sedimentos costeros del Río de la Plata son básicamente limo-arenosos (57±22% limo, 35±25% arena) con bajo contenido de arcilla (7,5±4,2%) y una concentración de carbono orgánico 1 orden de magnitud más bajas que las trampas y tributarios más contaminados (0,6±0,5 vs. 8,7±5,9 y 5,2±9,5% COT, respectivamente). No se observan tendencias espaciales significativas en la textura de los sedimentos como lo indica el contenido homogéneo de finos en el área Norte (limo + arcilla: 63±6,3%, 48±30%, 85±6,6% a 1, 2,5 y 4 km, respectivamente), Central (65±22%, 73±20%, 70±27%) y Sur (70±4,0%, 55±22%, 72±30%). En contraste, el contenido de carbono orgánico generalmente presenta mayores valores en el área Central (1,1±0,5%, 0,6±0,3%, 0,4±0,1% a 1, 2,5 y 4 km, respectivamente), en comparación al Sur (0,8±0,02%, 0,3±0,1%, 0,4±0,2%) y al Norte (0,3±0,02%, 0,3±0,3%, 0,5±0,2%), con un máximo en Berazategui (1,9%), asociado con la descarga cloacal.

El promedio general de los metales refleja su abundancia natural y decrece en el siguiente orden: Fe (23846±4367 µg g^{-1}) > Mn (706±314 µg g^{-1}) > Zn (98±69 µg g^{-1}) > Cr (28±21µg g^{-1}) > Cu (19±15 µg g^{-1}) ~ Pb (18±13 µg g^{-1}) > Ni (10±2,7 µg g^{-1}). Cd estuvo por debajo del límite de detección para todas las muestras excepto para Quilmes, Punta Colorada y Punta Lara a 1 km (0,45-0,64 µg g^{-1}). La variabilidad de los metales difiere marcadamente entre los mayores componentes de la corteza como Fe con muy poca dispersión (DER= 18%), Ni (26%) y Mn (45%), y los metales antropogénicos característicos como el Cu, Cr, Pb y Zn que muestran claros gradientes espaciales y gran variabilidad (DER= 71-77%).

Tabla 12. Composición granulométrica y contenido de carbono orgánico (COT) y metales pesados en sedimentos costeros del Río de la Plata.

Estación	Distancia	Arena	Limo	arcilla	COT	Fe	Mn	Zn	Cr	Cu	Pb	Ni
	km	%				$\mu g\ g^{-1}$						
Área Norte												
Aeroparque	1,0	42,3	51,2	6,5	0,32	22943	1759	59,5	13,1	9,6	10,7	8,9
	2,5	64,6	33,8	1,6	0,11	28257	1577	56,7	14,5	7,6	8,5	9,6
	4,0	21,9	70,1	8,0	0,33	20579	703	50,4	13,2	9,9	6,2	9,8
Puerto Norte	1,0	38,8	53,8	7,4	0,36	16791	653	40,1	11,7	9,0	7,8	6,8
	2,5	72,4	25,9	1,6	0,07	21689	682	43,4	10,9	5,8	5,6	6,5
	4,0	8,8	81,2	10,0	0,67	23021	537	50,6	15,7	13,3	5,8	11,7
Canal Norte	1,0	30,0	65,0	5,0	0,33	21021	1314	56,8	13,6	10,0	11,8	8,5
	2,5	17,8	67,5	14,6	0,67	27237	842	61,8	16,5	15,2	9,0	12,9
	4,0	14,3	74,8	10,9	0,52	23690	587	51,8	15,6	12,4	6,6	10,1
Área Central												
Riachuelo	1,0	18,1	68,6	13,3	1,73	24625	441	156,7	84,3	37,0	30,3	11,7
	2,5	5,5	80,9	13,6	0,93	27582	788	80,9	21,9	19,1	14,1	13,9
	4,0	50,0	44,3	5,7	0,43	17782	395	55,0	19,5	13,3	30,5	10,2
Santo Domingo	1,0	61,7	32,9	5,3	0,33	23759	343	120,8	35,7	18,8	21,7	7,9
	2,5	46,1	49,3	4,6	0,48	19709	800	58,7	13,2	9,7	16,8	8,0
	4,0	67,0	29,9	3,1	0,39	17026	751	43,8	9,9	6,7	16,1	5,8
Don Bosco	1,0	69,6	26,9	3,4	0,55	29343	369	121,8	32,6	14,5	16,9	7,1
	2,5	18,3	74,5	7,2	0,29	23390	743	63,8	15,8	11,8	11,6	10,4
	4,0	13,6	80,0	6,4	0,28	21670	862	51,3	14,2	10,9	8,4	10,2
Bernal	1,0	16,3	63,7	20,0	1,27							
	2,5	6,2	83,3	10,5	0,70	21670	862	51,3	14,2	10,9	8,4	10,2
	4,0	7,6	83,3	9,1	0,40	21552	597	52,8	14,6	11,7	7,6	11,4
Quilmes	1,0	34,7	57,6	7,6	1,04	40103	777	241,2	72,8	41,7	37,6	12,7
	2,5	20,4	69,5	10,1	1,11	25045	554	164,2	42,4	34,3	27,3	11,6
	4,0	1,3	89,8	8,9	0,54	22225	599	57,9	16,8	13,0	8,2	11,6
Berazategui	2,5	11,4	77,9	10,7	1,88	19425	252	205,1	54,6	70,1	60,9	16,0
Platanos	1,0	22,8	68,0	9,2	1,36	23609	612	247,0	70,2	49,8	40,9	15,4
	2,5	42,9	47,2	9,9	0,65	30837	611	97,2	27,2	24,6	20,3	11,0
	4,0	12,5	77,9	9,6	0,48	21305	660	56,0	15,6	11,6	8,7	10,7
Hudson	1,0	19,3	65,2	15,5	1,62	25521	551	209,6	70,3	46,7	33,8	15,7
	2,5	53,1	39,0	7,9	0,35	27014	1016	70,1	16,1	11,2	11,6	10,0
	4,0	57,6	39,3	3,1	0,15	21152	721	45,2	12,3	7,6	6,2	6,8
Área Sur												
Punta Colorada	1,0	33,3	65,1	1,6	0,80	27702	956	298,3	53,1	36,7	35,9	15,8
	2,5	29,1	69,5	1,4	0,41	26629	473	83,1	20,0	13,5	15,6	8,1
	4,0	49,6	45,8	4,6	0,23	21481	845	53,5	13,2	9,3	10,0	8,4
Punta Lara	1,0	27,6	62,7	9,7	0,84	23073	505	186,5	48,0	33,4	30,0	11,3
	2,5	60,7	32,9	6,4	0,28	26099	609	66,1	15,4	9,1	12,0	7,7
	4,0	7,1	88,8	4,1	0,53	20935	430	54,3	16,3	12,1	8,0	10,7
Valores guías de calidad de sedimentos					**TEL**	-	-	**123,0**	**37,3**	**35,7**	**35,0**	-
					PEL	-	-	**315,0**	**90,0**	**197,0**	**91,3**	-

La **Tabla 13** presenta las concentraciones de metales encontrados en el Río de la Plata comparadas con las reportadas para otros estuarios. Los niveles de metales encontrados en el área Norte en este trabajo son similares a los reportados por Bilos et al. (1998) y por Villar et al. (1999) para sedimentos costeros arenosos del Río de la Plata (96-98% arena) y a los sedimentos arcillo-limosos de la Bahía Samborombón en el Río de la Plata exterior (Tatone et al., 2009). A su vez son similares a los valores de Cr y Pb reportados para el estuario de Bahía Blanca, al sur de la Provincia de Buenos Aires (Marcovecchio et al., 2010). Mientras que los niveles detectados en los sedimentos de la áreas Central y Sur son similares en magnitud a los reportados para los estuarios San Lorenzo (Sundby, et al., 1981; Cossa, 1990), Thames (Stevenson and Ng, 1999), Gironde (Etcheber, 1979) y Loire (Robbe et al., 1985) e inferiores a los publicados para los estuarios Hudson River (Feng et al., 1998), Bahía Guanabara (Baptista Neto et al., 2006), Tees (Davies et al., 1991), Scheldt (Zwolsman et al., 1996), Mersey (Taylor, 1986), Humber (Grant and Middleton, 1990) y Rhine (Steneker et al., 1988). De acuerdo a estos datos el área Norte del Río de la Plata presenta concentraciones de metales comparables a otros estuarios con poco impacto antrópico, mientras que el sector Central y Sur aparece como una zona moderadamente contaminada exhibiendo concentraciones de metales en el rango de otros estuarios urbanizados e industrializados del mundo.

Tabla 13. Concentración de metales (µg g^{-1}) en sedimentos del Río de la Plata comparado con otros estuarios.

Estuarios	Fe	Mn	Zn	Cu	Cr	Pb	Ni	Cd	Referencias
Área Norte RLP	**16769-28257**	**537-1759**	**40-62**	**6-15**	**11-17**	**6-12**	**7-13**	**<0,4**	**Esta tesis**
Área Central + Sur RLP	**17026-40103**	**252-1016**	**44-298**	**7-70**	**10-84**	**6-61**	**6-16**	**<0,4-0,6**	**Esta tesis**
Costa RLP	-	221-489	26-99	-	16-27	-	-	-	Bilos et al., 1998
Costa RLP	-	-	21-94	4-15	-	-	-	<0,1	Villar et al., 1999
Bahía Samborombón	12013-46933	276-1052	27-119	6,5-35	4,6-36	5,3-25	3,7-22	<0,3	Tatone et al., 2009
Bahía Blanca	-	-	-	-	2,1-9,2	4,9-20	-	-	Marcovecchio et al., 2010
San Lorenzo	-	450-970	115-185	24-36	-	30-34	-	-	Sundby et al., 1981; Cossa, 1990
Thames	-	-	73-180	15-95	-	-	14-37	-	Stevenson and Ng, 1999
Gironde	-	-	7-464	7-34	-	3-53	3-33	-	Etcheber, 1979
Loire	-	-	14-279	2-45	18-125	13-81	15-56	<0.1-0,8	Robbe et al, 1985
Hudson River	20300-42800	-	101-257	18-149	-	24-177	-	0,18-2,3	Feng et al. 1998
Bahía Guanabara	-	-	5-755	2-88	2-413	2-193	1-35	-	Baptista Neto et al., 2006
Scheldt	-	-	4-1325	<1-207	31-322	1-338	1-84	<0,1-44,8	Zwolsman et al., 1996
Mersey	-	-	7-994	<1-219	<1-155	1-741	1-364	<0,1-5,8	Taylor, 1986
Humber	-	677-2386	84-914	17-206	99-422	22-469	38-81	-	Grant and Middleton, 1990
Rhine	-	-	240-760	36-195	120-240	88-210	-	2-10	Steneker et al, 1988
Tees	-	-	40-2900	10-1100	10-380	40-990	11-92	<0,05-8,5	Davies et al., 1991

La **Tabla 14** presenta la matriz de correlación de los metales pesados, el carbono orgánico y la fracción fina (limo y arcilla) de los sedimentos y la **Figura 18** presenta las relaciones entre las concentraciones de metales y el COT en sedimentos superficiales. La ausencia de correlación de los metales con la fracción fina de los sedimentos sugiere que la concentración de los metales no está siendo gobernada por la composición granulométrica.

Los metales antropogénicos (Zn, Cr, Cu, Pb y Ni) exhiben una correlación positiva significativa entre ellos (r: 0,63-0,93, $p < 0,05$), pero no con el Fe y el Mn, reflejando la diferencia de los mecanismos de control biogeoquímico: aportes orgánicos antropogénicos directos y removilización diagenética en gradientes redox. Como se observó para material sedimentable y tributarios, ambas series de metales muestran un comportamiento contrastante contra el carbono orgánico. El Mn presenta una tendencia decreciente con el aumento del carbono orgánico, pero a diferencia de lo observado previamente, no se observa esta tendencia para el Fe, posiblemente debido a que la menor carga orgánica de los sedimentos no genera un

ambiente suficientemente anóxico para reducir y remobilizar al Fe. La relación directa con el COT de los metales antropogénicos (Cu, Cr, Pb y Ni; r= 0.77-0.92; R^2=0,55-0,84), es consistente con los resultados de material sedimentable y tributarios indicando fuentes comunes (descargas de efluentes del puerto, de canales y la cloaca). En contraste con lo observado previamente, en el caso de los sedimentos, casi todos los metales, y especialmente el Cu y Cr exhiben una correlación más significativa (R^2=0,74-0,85) que el Zn (R^2= 0,55), sugiriendo que los metales se encuentran en fracciones distintas en las partículas sedimentables y los sedimentos.

Tabla 14. Matriz de correlación de metales pesados, la fracción fina (limo y arcilla) y el contenido de carbono orgánico (COT) de los sedimentos. Los coeficientes de correlación significativos ($p < 0,05$) son indicados en negrita.

	Fe	**Mn**	**Zn**	**Cr**	**Cu**	**Pb**	**Ni**	**Finos**	**COT**
Fe	1								
Mn	0.11	1							
Zn	0.46	-0.21	1						
Cr	0.43	-0.32	**0.89**	1					
Cu	0.28	-0.34	**0.88**	**0.88**	1				
Pb	0.20	-0.33	**0.85**	**0.82**	**0.93**	1			
Ni	0.31	-0.15	**0.69**	**0.65**	**0.78**	**0.63**	1		
Finos	-0.05	-0.23	0.14	0.21	0.32	0.10	**0.65**	1	
COT	0.21	-0.39	**0.74**	**0.86**	**0.92**	**0.81**	**0.77**	0.45	1

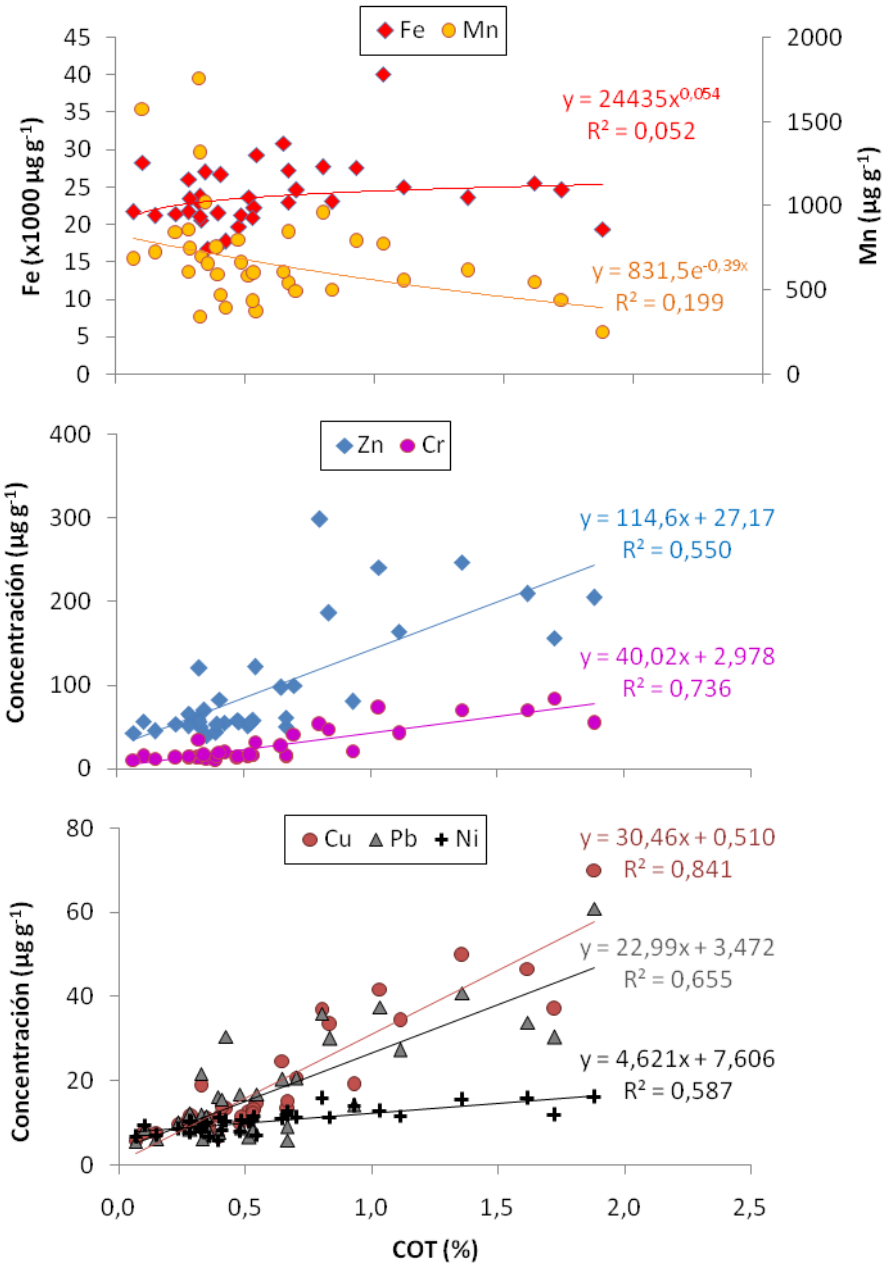

Figura 18. Relaciones entre las concentraciones de metales y el carbono orgánico total (COT) en sedimentos superficiales del Río de la Plata.

3.2.2 Gradientes espaciales de metales

El impacto de las fuentes costeras de contaminación del área Metropolitana de Buenos Aires queda indicado con los gradientes de decrecimiento de los metales antropogénicos con la distancia a la costa y las menores concentraciones en el área Norte aguas arriba de las principales fuentes. La **Figura 19** muestra los gráficos 3-D de interpolación superficial de la concentración de metales en esta área costera. Los metales antropogénicos (Zn, Cr, Cu y Pb) muestran tendencias exponenciales significativas con la distancia a la costa (metal= a . e^{k*km}; k = -0,40±0,13; R^2= 0,81-0,99), indicando la rápida atenuación de los aportes costeros por sedimentación diferencial del material particulado próximo a las principales descargas. Solo un sitio (Quilmes) muestra un patrón decreciente linear de metales con la distancia a la costa (R^2= 0,93-0,99) indicando un patrón espacial más homogéneo probablemente relacionado con la decantación aguas arriba de los metales derivados de la cloaca durante las corrientes reversas desencadenadas por las mareas y los vientos del SE (CARP, 1989).

La mayoría de los metales antropogénicos presentan un pico a 1 km de la costa en el área Central más contaminada (Ria-Bz), con alguna indicación de transporte hacia el sur para el Zn cuyo valor máximo es registrado en el área Sur (PC-PL). Las mayores concentraciones promedio registradas a 1 km son prácticamente equivalentes en las áreas Central y Sur con Cr presentando el pico más claro (84 µg g^{-1}) cerca del puerto del Riachuelo muy contaminado. Sumada a estas fuentes costeras, la zona próxima al difusor cloacal 2,5 km aguas afuera de Berazategui constituye un verdadero "*hotspot*" con las mayores concentraciones de metales antrópicos de la franja costera (Zn: 205; Cr: 55; Ni: 16; Cu: 70; Pb: 61 µg g^{-1}) que además aumentan 1,4-2,4 veces para el Cr, Zn y Ni y 11-20 veces para el Cu y Pb, respectivamente, en la cloaca propiamente dicha. Dichas concentraciones exceden la mayoría de los valores reportados para otros sedimentos contaminados por cloacas (**Tabla 15**), como por ejemplo en Victoria, Canadá, Sydney, Australia, Golfo de California, México; Massachussets, EEUU y San Pablo, Brasil (Chapman et al., 1996b; Matthai and Birch, 2000; Soto-Jiménez et al., 2001; Bothner, et al., 2002; Abessa et al., 2005), siendo solo superado por valores reportados 1-3 décadas atrás para California, EEUU y la Bahía de la Habana, Cuba (Hersherman et al., 1981; Gonzalez et al., 1999).

En contraste con los gradientes observados en las áreas Central y Sur, en el sector Norte los metales no presentan una tendencia espacial clara, con superficies planas denotando concentraciones background 3-5 veces menores que en las áreas Central y Sur (Zn: 52±11, Cr: 13±1,0, Cu: 10±0,5, Pb: 10±2,0 µg g^{-1}) y ausencia de impacto significativo. El Mn es el único elemento que muestra un claro enriquecimiento en los sedimentos del Norte, con

concentraciones que duplican a aquellas observadas a 1 km en los sectores Central y Sur (1242±556 vs. 515±165 y 730±319 µg g^{-1}, respectivamente). Esta diferencia refleja condiciones en el fondo más naturales y bien oxigenadas en el Norte favoreciendo la deposición y preservación de óxidos de Mn (Mn^{3+}) en lugar de su reducción y evasión a la columna de agua como Mn^{2+} disuelto que ocurre en los sedimentos anóxicos (Sundby et al., 1981). Esto es corroborado por la apariencia contrastante de los sedimentos del Norte que muestran un color amarronado (óxico) comparado con los barros negros anóxicos a 1-2,5 km en las áreas Central y Sur. Los patrones espaciales Norte-Sur quedan atenuados a 4 km de la costa donde los niveles de metales presentan concentraciones más uniformes.

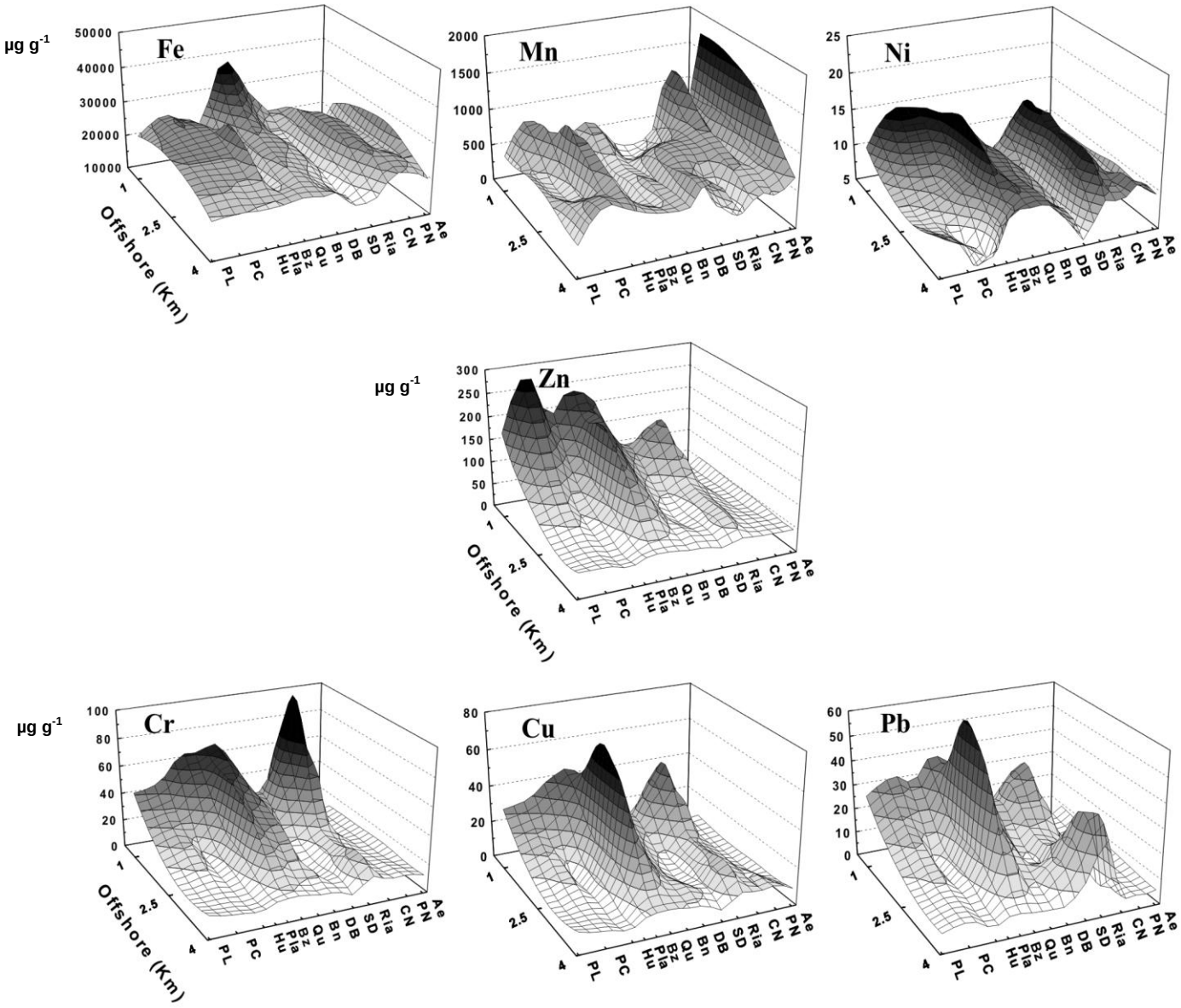

Figura 19. Interpolación superficial de la concentración de metales (µg g^{-1}) en sedimentos del Río de la plata.

Tabla 15. Concentraciones de metales trazas (µg g^{-1}) en sedimentos impactados por cloacas.

Ubicación	Fe	Mn	Zn	Cu	Cr	Ni	Pb
Berazategui (Buenos Aires, Argentina) [a]	**19425**	**252**	**205**	**70**	**55**	**16**	**61**
Cloaca propiamente dicha [a]	**5946**	**52**	**392**	**798**	**75**	**38**	**1220**
Bahía Mazatlán (Golfo de California, México) [b]	25000	678	160	34,5	18,2	13,6	57,5
Playa Chivo (Habana, Cuba) [c]	3039-77782	68-279	294-768	14-1075	49-124	69-169	321-768
Malabar (Sydney, Australia) [d]	4000 -10000	27-110	12-51	2-13	–	2-8	6-20
Península Palos verdes (California, EEUU) [e]	–	–	54-2880	14-937	109-1480	21-134	19-578
Bahía Santos (San Pablo, Brasil) [f]	17800-24700	–	51-83	–	14-75	13-27	12-28
Macaulay Point (Victoria, Canadá) [g]	–	–	198	197	59	–	129
Bahía Massachusetts (EEUU) [h]	–	–	79	30	96	–	–

[a] Esta tesis; [b] Soto-Gimenez et al., 2001; [c] Gonzalez et al., 1999; [d] Matthai and Birch, 2000; [e] Hershelman et al., 1981; [f] Abessa et al., 2005; [g] Chapman et al., 1996; [h] Bothner et al., 2002

3.2.3 Relaciones Metal-Fe, Factores de Enriquecimiento y valores guías de calidad de sedimentos

Con el fin de evaluar críticamente las fuentes de metales traza y los impactos antropogénicos en estos sedimentos costeros, se implementó una estrategia complementaria basada en la comparación de las relaciones Metal-Fe y los Factores de Enriquecimiento normalizados por Fe respecto a la corteza superior (Wedepohl 1995; EF_{crust}) y a sitios background (EF_{bkd}) en el Río de la Plata (EF= $(Me/Fe)_{muestra}$ /$(Me/Fe)_{corteza\ o\ background}$), y a un posible riesgo toxicológico de acuerdo a los valores guías de calidad de sedimentos (SQGs) (CCME 2001). La lógica de los EFs es que los valores bajos (~1,0) característicos de una composición “natural” derivada del material litogénico se incrementen debido a las fuentes antropogénicas. Para superar las incertidumbres relacionadas a la variabilidad de la composición de suelos locales y a los valores de corte para influencia antropogénica (han sido reportados valores de >1 a 20; Reimann and de Caritat 2005), los cálculos de FE relativos a sitios background locales también han sido propuestos (Blaser et al., 2000). Ambas estrategias pueden ser combinadas con las regresiones de metales contra un componente litogénico mayoritario como Fe que presenta diferentes pendientes de acuerdo a la magnitud de las fuentes antropogénicas.

La **Figura 20** presenta las relaciones Metal-Fe de los sedimentos del Río de la Plata discriminando los sitios de muestreo localizados a 1, 2,5 y 4 km aguas afuera. La concentración promedio del material de las trampas y la concentración de metales en la corteza, así como los valores guías de calidad de sedimentos se indican en la figura. Las regresiones mostradas en la figura fueron calculadas para sitios background del Norte (1, 2,5 y 4 km) y para estaciones a 2,5 km no afectadas por la cloaca. En el caso del Zn, Cu, Pb y Ni las regresiones Metal-Fe para sitios background del Norte se ajustan bien con el valor de la corteza superior con pendientes que son esencialmente la relación Metal/Fe de la corteza: Zn: 0,0015 vs. 0,0017; Cu: 0,0006 vs. 0,0005, Pb: 0,0007 vs. 0,0006; Ni: 0,004 vs. 0,0006 (pendiente vs. relación en la corteza). Lo mismo no se mantiene para el Cr cuyo valor background en el Río de la Plata es menor que la abundancia en la corteza (0,0004 vs. 0,0011) y para el Mn que esta diagenéticamente enriquecido en los sitios del Norte comparado con la corteza (0,05 vs. 0,02). Esto resultados reflejan la variabilidad de las condiciones ambientales locales incluyendo fuentes litogénicas, y apoya las criticas planteadas para los EFs basados solamente en información de la corteza (Reimann and de Caritat, 2005).

Todos los metales antropogénicos muestran un enriquecimiento significativo relativo a la corteza o a sitios background a 1 km de la costa y en algunas estaciones a 2,5 km (la cloaca y dos estaciones aguas arriba), y especialmente en el material sedimentable que se ubica arriba de todas las regresiones, mientras que los sedimentos a 4 km caen cerca de los sitios background. Las altas concentraciones de metales en el material sedimentable implican que no hay una dilución significativa con el material grueso del fondo pobre en metales e indica que este flujo refleja adecuadamente los aportes en el área Central más contaminada. Las regresiones Metal-Fe estimadas para sitios background del Norte también se mantienen para la mayoría de las estaciones a 2,5 km (excepto en la área de la cloaca) pero con pendientes 1,6-2,7 veces mayores denotando una incipiente influencia antropogénica (**Figura 20**), pero se pierde completamente para la mayora de los sitios contaminados a 1-2,5 km. Estos resultados proveen evidencia de la utilidad de las relaciones Metal-Fe en la detección de impacto antropogénico que rápidamente distorsiona la proporción natural de los elementos. De acuerdo a la abundancia local de los metales, los valores de corte de los Factores de Enriquecimiento difieren marcadamente variando desde ~1-1,5 para el Cr, muy bajo en el ambiente, a 2-3 para el Zn, Cu y Pb. El EF_{crust} en el material sedimentable decrece desde el Cu (11) > Zn (7,3) > Pb (5,8) > Cr (3,2), comparable a la tendencia en los sedimentos contaminados a 1 y 2,5 km (Zn: 4,3±1,5 ~ Cu: 3,2±1,8 > Pb: 2,4±1,2 > Cr: 1,9±0,6), indicando que el Zn y el Cu son los metales más impactados en este ambiente. A pesar que el material sedimentable aparece levemente enriquecido en Ni (EF_{crust}: 2,1), las fuentes antropogénicas no contribuyen significativamente en los niveles sedimentarios de este elemento, el cual presenta un rango de concentración (6-16 µg

g^{-1}) inferior que la corteza (19 µg g^{-1}) resultando en bajos EF_{crust} (0,7±0,2). El Mn refleja su enriquecimiento en el sector Norte ya que presenta valores dos veces más altos que los EF_{crust} relativos a los sedimentos más contaminados (2,5±1,1 vs. 1,2±0,4).

La comparación con sitios background locales provee un escenario diferente. Efectivamente, comparado con las regresiones de sitios del Norte, el Pb y el Cr tienen valores más anómalos que el Cu (**Figura 20**). Esto es capturado por el EF_{bkd} los cuales para sedimentos contaminados a 1-2,5 km son igualmente elevados para todos los metales pero con un esquema de impacto invertido comparado con los EF_{crust} (Pb: 3,4±1,4 ~ Cr: 3,3±1,1 > Cu: 3,0±1,7 ~ Zn: 2,9±1,0), mientras que el EF_{bkd} del Ni permanece bajo (1,1±0,4). Esto provee mayores evidencias de la necesidad de estudiar áreas background locales para evaluar más adecuadamente el impacto antropogénico en la biogeoquímica de metales traza.

La evaluación de los SQG provee un esquema intermedio de priorización de la influencia antropogénica. De las 36 muestras de sedimentos analizadas, entre 4-9 normalmente exceden los valores del umbral de efecto (TEL), decreciendo desde el Cr (n= 9 > 37,3 µg g^{-1}), Zn (n= 8 > 123 µg g^{-1}), Cu (n= 6 > 35,7 µg g^{-1}) y Pb (n= 4 > 35 µg g^{-1}). Todos esos sitios están ubicados en las áreas Central y Sur, básicamente las estaciones a 1 km y los sedimentos a 2.5 km influenciados por la descarga cloacal. Ninguna de las muestras localizadas a 4 km excede los valores guía indicando una composición natural de metales traza. A diferencia de las partículas sedimentables y de los sedimentos de los tributarios, las concentraciones de metales en sedimentos del Río de la Plata se encuentran todas por debajo de los valores PEL (Zn: 315; Cr: 90; Cu: 197; Pb: 91,3 µg g^{-1}), indicando que a pesar de los impactos humanos significativos, no se espera que ocurran frecuentemente efectos biológicos adversos en la zona costera del Río de la Plata.

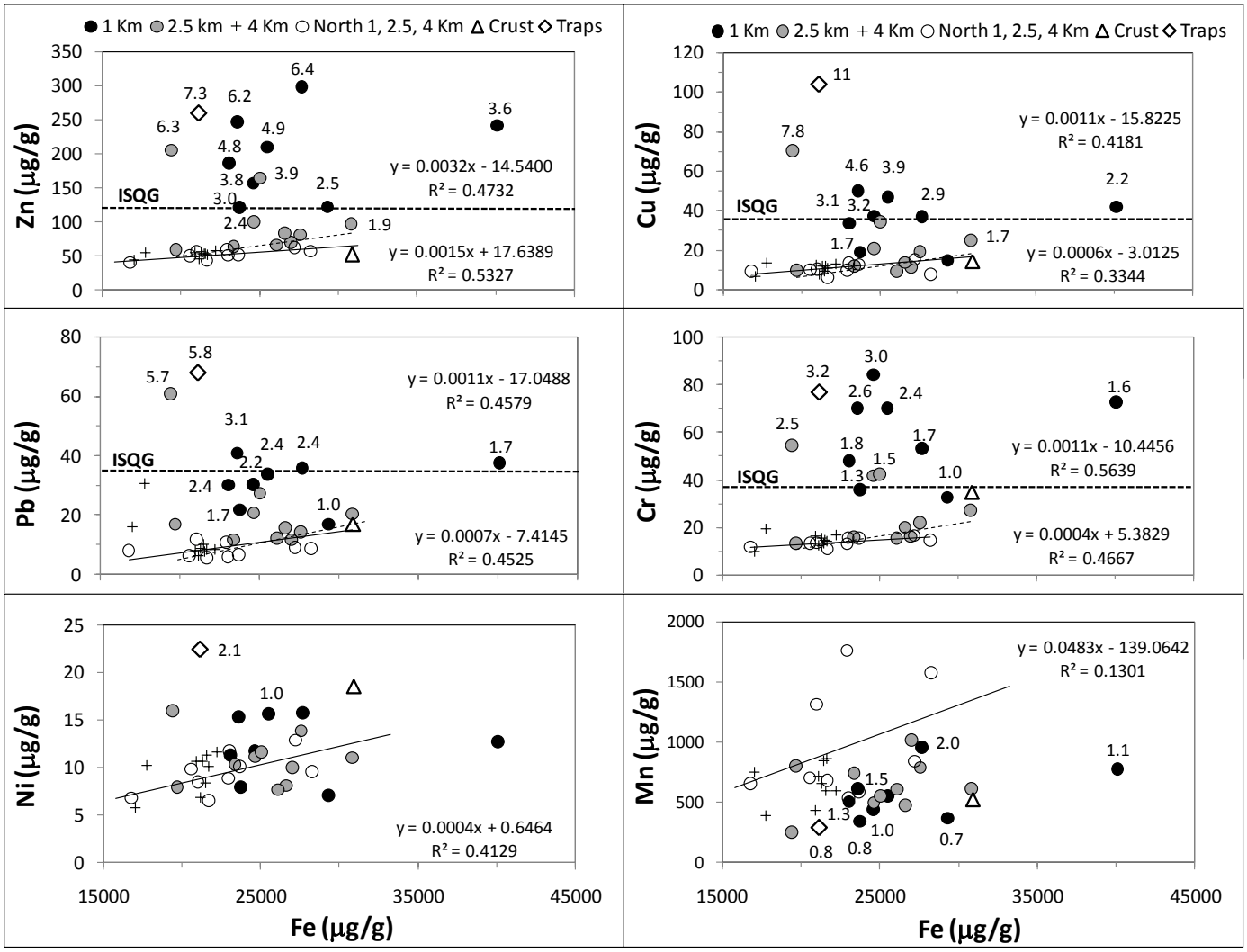

Figura 20. Relaciones Metal-Fe discriminando las estaciones de muestreo a 1, 2,5 y 4 km. El promedio del material sedimentable y la concentración de metales en la corteza, así como los valores guías de calidad de sedimentos (SQG) se indican en la figura. Los números sobre los símbolos son los Factores de Enriquecimiento respecto de la corteza. Las regresiones fueron calculadas para sitios background del Norte a 1, 2,5 y 4 km (*línea sólida*) y para estaciones a 2,5 km no afectadas por la cloaca (*línea punteada*).

3.2.4 Inventario de metales

Con el objeto de estimar la cantidad total de metales antropogénicos enterrados en los sedimentos, se calcularon los inventarios para los 5 cm superficiales de sedimento que, de acuerdo a las trampas de sedimento representan aproximadamente un año de acumulación en este ambiente costero. Los inventarios fueron calculados considerando las funciones exponenciales y lineales calculadas para cada transecta para modelar las concentraciones aguas afuera en cuadrados de 0,5 x ~3 km definidos por las transectas adyacentes. En Bernal y Berazategui, las concentraciones fueron promediadas de sus sitios adyacentes.

Los resultados indican una acumulación de alrededor de 2878 toneladas de Zn, 790 de Cr, 521 de Cu y 483 de Pb **(Tabla 16)**. Los mayores valores modelados para el sector entre 0–0,5 km deben ser tomados con precaución debido a que la franja litoral está compuesta por arenas finas (Bilos et al., 1998) y los niveles de metales pueden estar sobreestimados por la extrapolación. Como es de esperar de los gradientes Norte-Sur y aguas afuera previamente discutidos, los primeros 2,5 km de las áreas Central y Sur contienen la mayor carga de metales antropogénicos (72-75% para el Cu, Pb, Zn y Cr). Este gran reservorio de metales puede ser removilizado por corrientes, mareas o dragado, incrementando su biodisponibilidad hacia los organismos acuáticos.

Tabla 16. Inventarios de metales (en toneladas) calculados para el área de estudio.

	Norte					**Central**					**Sur**				
Dist. aguas afuera (km)	**Sup.** (km^2)	**Zn**	**Cr**	**Cu**	**Pb**	**Sup.** (km^2)	**Zn**	**Cr**	**Cu**	**Pb**	**Sup.** (km^2)	**Zn**	**Cr**	**Cu**	**Pb**
0,0-0,5	6	24	6	5	5	11	386	123	71	65	6	243	52	35	33
0,5-1,5	12	49	12	9	9	23	591	181	110	101	11	318	71	48	46
1,5-2,5	12	51	13	9	8	23	420	123	83	73	11	185	43	29	28
2,5-4,0	18	76	21	16	10	34	390	108	82	78	17	147	37	25	24
Total	**48**	**199**	**53**	**39**	**32**	**90**	**1787**	**535**	**345**	**318**	**44**	**892**	**203**	**137**	**132**

Estudios previos realizados en el Río de la Plata indican la acumulación de 5800-9700 toneladas de hidrocarburos alifáticos y ~500-800 kg de PCB en los sedimentos superficiales de este ambiente costero (Colombo, et al., 2005a; Colombo, et al., 2005b)

3.3 Especiación de metales en el material sedimentable

La **Figura 21** presenta el fraccionamiento promedio de los metales en partículas sedimentables comparado con el de sedimentos no contaminados del Río de la Plata. Los metales muestran una especiación contrastante con elementos asociados principalmente a las fracciones potencialmente biodisponibles (Cr, Mn, y Zn) y otros mayormente a la fase residual, no biodisponible (Ni y Fe). Considerando las fracciones potencialmente biodisponibles (∑F1-F3), el orden de movilidad (de mayor a menor biodisponibilidad) en las partículas sedimentables es: Cr (84%) ~ Mn (82%) > Zn (70%) > Pb (50%) > Cu (40%) ~ Ni (36%) > Fe 14%).

Estos resultados difieren significativamente de los reportados por Tessier et al., 1979 para sedimentos de los ríos no contaminados Yamaska y Saint-Francois (Canadá) donde los metales se encontraron principalmente en la fase residual. Los sedimentos no contaminados del Río de la Plata (**Figura 21**, derecha; Tatone et al., 2007) también muestran una fracción residual dominante para todos los metales (81±29%) excepto el Mn, asociado principalmente a la fracción 2 de óxidos (preservados en este ambiente oxidante no contaminado). La importancia de la fracción residual decrece en los sedimentos contaminados de la zona del emisario cloacal (31±23%; Tatone et al., 2007) a expensas de una mayor asociación con las fracciones potencialmente biodisponibles (69±23%), especialmente la orgánica para el Pb y Cu (67-84%).

El incremento de las fracciones biodisponibles en sedimentos de ambientes más contaminados ha sido reportado para el Zn, principalmente asociado a la fracción de metales intercambiables y carbonatos, F1 (Morillo, et al., 2004; Guven and Akinci, 2008; Passos et al., 2010), y especialmente para el Cu asociado a la fracción orgánica, F3 (Ramos, et al., 1999; Tokalioglu et al., 2000; Morillo, et al., 2004; Cuong and Obbard, 2006), mientras que el Cr permanece casi siempre en la fracción residual.

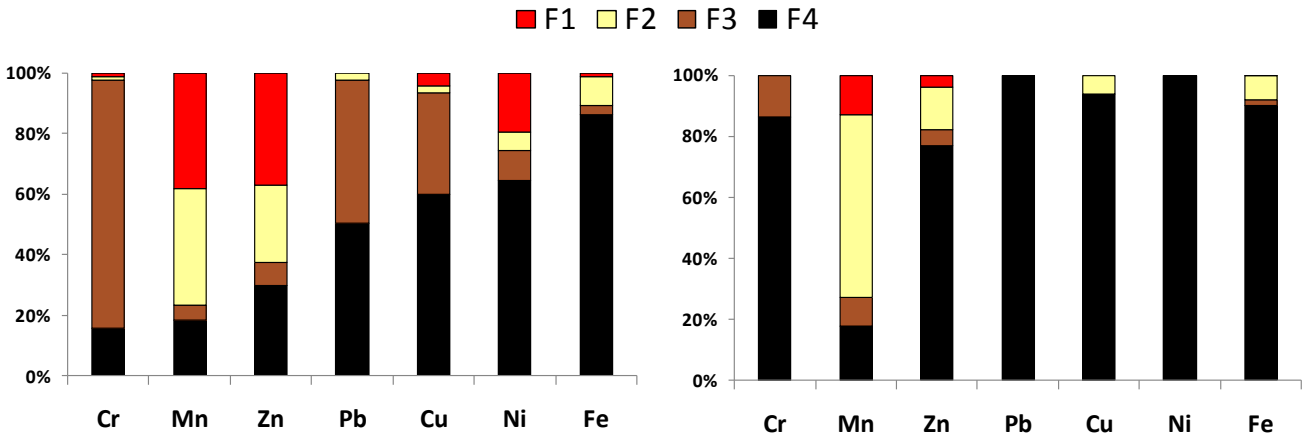

Figura 21. Especiación promedio de los metales en partículas sedimentables (izquierda) y sedimentos no contaminados del Río de la Plata (derecha).

La **figura 22** presenta los resultados de los cinco experimentos de extracción secuencial de metales realizados en duplicado con las partículas sedimentables del Río de la Plata. Entre los metales asociados a las fracciones potencialmente biodisponibles (∑F1-F3= 79-91%, 67-93%, y 63-85% para Cr, Mn y Zn, respectivamente), el Mn y el Zn se encuentran asociados principalmente a las fracciones más accesibles, F1 obtenida por tratamiento con ácido acético de metales intercambiables y asociados a carbonatos débilmente ligada a los sedimentos y fácilmente removilizable (Morillo et al., 2004; Zn: F1= 35-41%; Mn: F1= 17-57%), y F2 obtenida con clorhidrato de hidroxilamina que incluye una fase reducible de metales asociados a óxidos de hierro y manganeso resolubilizables bajo condiciones anóxicas (Zn: F2= 18-41%; Mn: F2= 21-66%). La fracción de materia orgánica que comprende una digestión relativamente intensa (peróxido de hidrógeno a 85-100°C y acetato de amonio con agitación) representa un bajo porcentaje para ambos metales (Zn: F3= 4-12%; Mn: F3= 1-11%). Esto sugiere que ambos metales, el Mn y el Zn, deberían ser fácilmente biodisponibles y que el Cr, mayormente ligado a la fracción de materia orgánica (F3: 78-89%) podría ser menos accesible, especialmente considerando que la segunda fracción más importante para el Cr es la residual (9-21%).

Los otros metales con una proporción significativa asociada a la fracción orgánica son el Cu y Pb (F3= 16-62% y 23-80%, respectivamente), que asimismo se encuentran en una proporción importante pero muy variable en la fase residual (F4= 34-77% y 20-77% respectivamente). El Ni y el Fe se encuentran principalmente ligados a la fase residual (F4= 56-81% y 82-94% respectivamente) que comprende la asociación con minerales, formando parte de su estructura cristalina por lo que no se liberan de los sedimentos bajo condiciones normales (Tessier et al., 1979) y tienen muy baja biodisponibilidad.

La información obtenida de las extracciones secuenciales del material sedimentable permite caracterizar la accesibilidad de los distintos metales que puede influir en su asimilación durante la digestión del material por el sábalo. Sin embargo, otros procesos muy significativos en los peces como la absorción de metales disueltos a través de las branquias y la regulación de las concentraciones de metales esenciales involucrados en varias enzimas, y procesos vitales han sido reconocidos como factores relevantes en el control de la distribución y bioacumulación de metales en peces (Mazon and Fernandes, 1999; Fernandes et al., 2007).

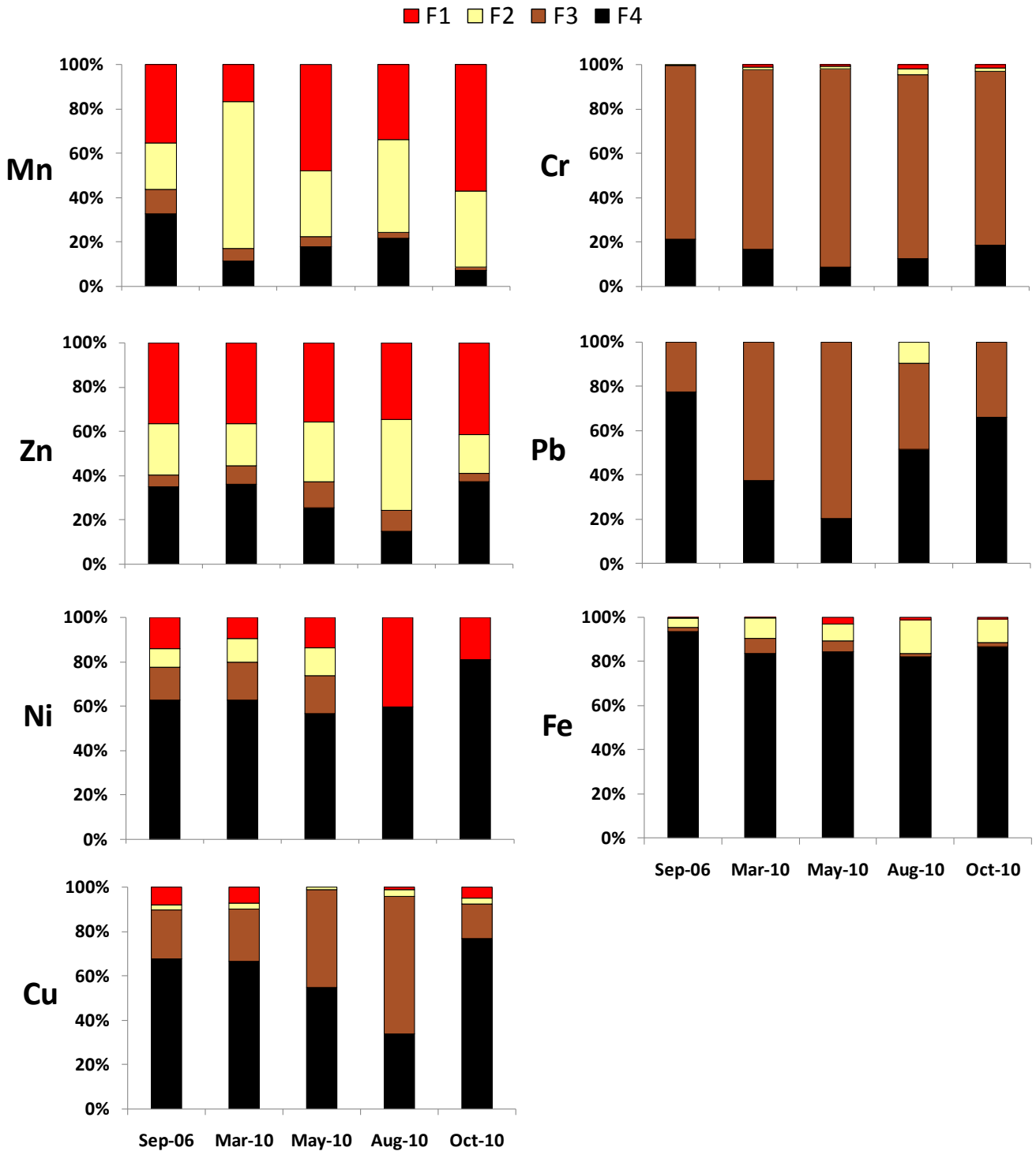

Figura 22. Especiación de los metales en 5 experimentos realizados con partículas sedimentables.

3.4 Bioacumulación de metales en sábalos

3.4.1 Contenido de metales en músculo

Durante el período de estudio (desde junio 2006 a abril de 2009) se analizaron 70 sábalos adultos (50 de Berazategui, 10 de Esquina y 10 de Empedrado). La longitud de los sábalos de Berazategui oscilo entre 38 y 52,5 cm. (promedio: 44,8±3,3 cm.) y el peso entre 1,1 y 3,5 kg. (promedio: 2,3±0,6 kg.). A su vez la longitud de los sábalos de Esquina oscilo entre 33 y 49 cm. (promedio: 38,8±4,6 cm.) y el peso entre 1,0 y 1,8 kg. (promedio: 1,4±0,3 kg.), y la longitud de los sábalos de Empedrado oscilo entre 33,5 y 48,5 cm. (promedio: 42,4±4,3 cm.) y el peso entre 0,9 y 3,0 kg. (promedio: 2,1±0,7 kg.).

En la **Tabla 17** se presenta la longitud, el peso y la concentración de metales pesados en músculo de sábalos del Río de la Plata. En todos los casos la concentración de metales esenciales fue mayor que la de los metales no esenciales. El Zn fue el metal que se encontró en mayores concentraciones (10,9±2,6 µg g^{-1}), seguido por el Fe (9,9±3,8 µg g^{-1}), Mn (0,5±0,2 µg g^{-1}) y Cu (0,2±0,1 µg g^{-1}). No se detectaron Cr, Ni, Pb y Cd. Como fue observado por Villar et al., 2001, los parámetros longitud y peso total de los sábalos no mostraron relación con la concentración de metales. No se observan diferencias entre machos y hembras en la concentración de metales en músculo ($p < 0,05$).

La **tabla 18** presenta la concentración de metales (µg g^{-1}) en sábalos de esta tesis comparada con los valores reportados previamente para sábalos del Río de la Plata y otros ambientes. Las concentraciones de metales registradas en esta tesis son comparables a los valores reportados previamente para sábalos colectados en 4 localidades del Río de La Plata (Colombo et al., 2000) y para sábalos de Punta Lara y río Paraná Inferior, Ibicuy (Villar et al., 2001). Los niveles encontrados en esta tesis son más bajos para el Cu y Ni, y similares para el Zn y Mn que los reportados para sábalos del Río Piracicaba ubicado en una región muy poblada e industrializada de Brasil (Meche et al., 2010). Los valores de Fe, Mn, Zn y Pb son más bajos que los determinados para *Prochilodus nigricans* en el Río Candamo en Perú (Gutleb et al., 2002). Estos resultados indican que los sábalos del Río de la Plata presentan concentraciones moderadas-bajas de metales, encontrándose en el rango medio-inferior de los valores reportados para otros ambientes y que el músculo no representa un tejido activo en la acumulación de metales (*ver relación con lípidos*). Consistentemente, las concentraciones de metales registradas en sábalos del Río de la Plata y del río Paraná resultaron inferiores a los límites máximos de tolerancia de contaminantes inorgánicos para consumo humano establecidos por el artículo 156 del Código Alimentario Argentino (Zn: 100 ppm, Cu: 10 ppm, Pb: 2 ppm y Cd: 1 ppm).

Tabla 17. Concentraciones de metales pesados en músculo de sábalos del Río de la Plata.

Fecha	Sexo	Long Std. (cm)	Peso total (g)	Zn	Fe	Mn	Cu
				µg g^{-1}			
05/06/2006	M	41,0	1310	12,19	11,46	0,43	0,22
	H	46,0	2462	7,68	7,64	0,20	0,11
	H	48,5	2724	11,20	14,34	0,24	0,13
	H	43,0	1926	9,52	9,45	0,16	0,09
	H	43,5	2182	9,32	8,93	0,26	0,10
	M	38,5	1100	13,67	21,15	0,37	0,23
20/09/2006	H	43,0	2464	9,04	13,27	0,13	0,18
	H	40,0	1766	8,73	9,03	0,36	0,12
	H	42,0	1894	11,04	12,82	0,32	0,15
	M	41,0	1820	11,33	10,95	0,23	0,16
	H	42,0	2116	10,88	12,78	0,29	0,13
	M	39,5	1590	9,46	8,57	0,31	0,12
	H	38,0	1488	9,71	13,47	0,44	0,14
15/02/2007	M	47,0	2534	10,45	6,43	0,73	0,32
	M	46,0	2564	10,49	7,51	0,44	0,21
	H	46,0	2730	12,63	6,95	0,65	0,27
	H	40,5	1898	11,67	7,86	0,55	0,20
	H	44,0	2090	9,70	7,85	0,58	0,22
	M	47,0	2806	9,15	8,41	0,33	0,24
	H	48,0	2994	8,25	6,15	0,45	0,16
	M	48,0	3130	10,56	6,61	0,53	0,30
	H	48,0	2834	12,97	11,50	0,59	0,35
	H	45,5	2270	9,30	5,12	0,38	0,19
07/09/2007	H	43,0	1968	18,47	5,61	0,70	0,34
	H	47,5	2634	9,62	3,24	0,18	0,25
	H	44,0	1824	13,10	6,55	0,66	0,37
	M	42,0	1994	11,29	6,55	0,82	0,37
	M	43,5	2294	8,28	6,57	0,37	0,21
	H	45,0	1608	22,47	10,90	0,93	0,35
	H	42,0	1894	11,15	6,98	1,07	0,26
	H	46,0	2614	9,65	7,67	0,96	0,41
26/08/2008	H	43,0	1906	13,17	16,96	0,46	0,48
	M	44,0	2956	7,44	10,46	0,41	0,41
	H	49,0	3018	8,81	9,37	0,67	0,43
	H	47,5	2770	9,88	12,34	0,35	0,71
	H	46,5	2610	9,31	6,94	0,72	0,38
	H	45,0	2762	9,61	8,33	0,51	0,65
	M	39,0	1490	12,72	10,51	0,56	0,22
15/04/2009	M	49,5	2694	10,74	7,21	0,38	0,13
	H	47,0	2950	9,49	11,27	0,16	0,12
	H	47,5	2702	10,58	8,74	0,22	0,12
	H	48,5	2090	14,48	11,73	0,86	0,17
	M	42,5	1882	10,37	9,38	0,32	0,18
	M	42,5	1762	12,22	10,15	0,49	0,18
	H	49,5	3300	8,37	8,49	0,13	0,09
	H	45,5	3160	10,58	9,22	0,25	0,14
	H	45,5	1422	13,39	24,62	0,79	0,25
	H	52,5	3488	9,55	9,96	0,16	0,14
	H	47,0	2468	11,33	13,12	0,28	0,16
	M	49,5	2572	10,05	12,15	0,30	0,18

Tabla 18. Concentración de metales (µg g^{-1}) en músculo de sábalos del Río de la Plata analizados en esta tesis comparado con otros trabajos.

Lugar	Fe	Mn	Zn	Cu	Cr	Ni	Pb	Cd	Referencias
Río de la Plata	**3,2-24,6**	**0,1-1,1**	**7,4-22,5**	**0,1-0,7**	**-**	**-**	**-**	**-**	**Esta tesis**
Río Paraná	**6,7-17,8**	**0,3-2,2**	**8,4-21,4**	**0,1-0,2**	**-**	**-**	**-**	**-**	**Esta tesis**
Río de la Plata	-	1,0-3,7	9,3-17,3	1,0-2,7	0,4-1,2	0,8-1,2	<0,8	<0,2	Colombo et al., 2000
RLP y río Paraná	-	-	39,6-43,6	<0,5	<0,5	-	<0,5	<0,03	Villar et al., 2001
Río Piracicaba	-	1,0	7,6	1,8	0,8	1,5	0,6	0,09	Meche et al., 2010
Río Candamo	42,4	4,6	27,7	3,6	0,1	1,5	3,0	0,05	Gutleb et al., 2002

La **Figura 23** presenta las concentraciones medias de metales en peso seco total del músculo de los sábalos del Río de la Plata comparada con los sábalos del río Paraná (norte). Las concentraciones de metales en los músculos de sábalos del Río de la Plata resultan inferiores (Zn, Fe y Mn; $p < 0,05$) a la de los sábalos de Esquina y de Empedrado. La excepción es el Cu cuyas concentraciones son significativamente más elevadas ($p < 0,05$) en los sábalos de Berazategui. A primera vista, estos resultados parecen contradictorios ya que se registran concentraciones menores de metales en los sábalos del sector más contaminado del Río de la Plata respecto de los provenientes del norte. Sin embargo, las concentraciones de Zn, Fe y Mn en el músculo presentan una covariación inversa con el contenido de lípidos de los músculos (**Figura 24**), reflejando la escasa afinidad de los metales por la fase lipídica como lo indican los bajos coeficientes de reparto octanol/agua de los metales (K_{ow}= 0,18-1,25; (Turner and Mawji, 2005) comparados con los de contaminantes orgánicos persistentes como los PCBs fuertemente enriquecidos en los sábalos más grasos (K_{ow}= 10^5-10^8; Colombo et al., 2007b). En contraste, el Cu no decrece con el contenido de lípidos (**Figura 24**) sugiriendo una mayor afinidad por esta fase. Como el contenido de lípidos es significativamente más elevado en los sábalos de Berazategui respecto del norte (25±12 vs. 8,8±8,8% peso seco; $p < 0,05$) debido al engorde facilitado por la mayor disponibilidad de materia orgánica antrópica de fácil asimilación en cercanías de la descarga cloacal de Berazategui (Speranza, 2008), el efecto de dilución de los lípidos sobre las concentraciones de Zn, Fe y Mn en el músculo es más pronunciado en Berazategui.

La **Figura 25** presenta las concentraciones medias de metales en peso seco del músculo sustrayendo el contenido de lípidos. Las concentraciones de Zn y Fe en peso seco de músculo excluidos los lípidos resultan ahora ligeramente superiores en Berazategui aunque no son estadísticamente diferentes de las del norte. Por otra parte, se mantienen (Mn) o amplifican (Cu) las diferencias observadas en base al peso seco total del músculo para el Mn (más elevado en el norte) y el Cu (mayor en Berazategui). Los valores más elevados de Mn en el norte podrían relacionarse a una mayor disponibilidad de este metal desde la fase particulada en ambientes

más oxigenados y menos contaminados del Paraná comparados con Berazategui donde la fuerte carga orgánica favorece la evasión del Mn reducido en forma soluble (*ver relaciones Mn vs. COT en el material sedimentable, tributarios y sedimentos*). La mayor proporción de Mn en sábalos de sitios más alejados de fuentes antrópicas en el Río de la Plata ha sido previamente interpretada como indicativa de una dieta más "natural", opuesta a la tendencia observada para el Cr, Ni y Cu con aportes antrópicos más relevantes (Colombo et al., 2000).

El aumento del Cu en el músculo de sábalos de Berazategui efectivamente sugiere una mayor exposición por aportes antrópicos y una más eficiente bioacumulación (*ver Factores de Bioacumulación*), como ha sido observado previamente en sábalos provenientes de 4 estaciones con distinto grados de contaminación (Colombo et al., 2000). Asimismo, se ha observado una bioacumulación continua de Cu, comparable a la de PCBs, en almejas asiáticas colectadas en 7 estaciones sobre la costa del Río de la Plata (Bilos et al., 1998) y a lo largo de su ciclo vital en diferentes clases de talla (Colombo et al., 1997; Bilos et al., 2009a) sugiriendo que este metal está más biodisponible para su bioacumulación. Los resultados de las extracciones secuenciales no proveen indicios sólidos definitivos para interpretar la bioacumulación del Cu ya que en el material sedimentable el Cu se encuentra en más del 50% en la fase residual no disponible y el resto mayormente asociado a la fase orgánica (~20-40%) que si podría ser asimilada por el sábalo. Sin embargo, otros metales como el Cr que se encuentra fundamentalmente asociado a la fracción orgánica del material sedimentable, no parece bioacumularse eficazmente y sólo es detectable en bajos niveles en el hígado (*ver a continuación*).

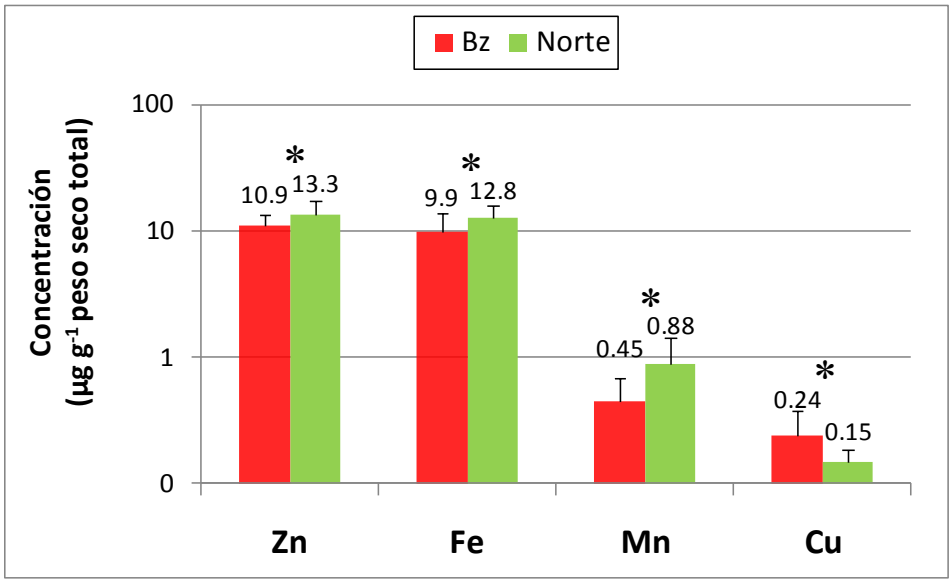

Figura 23. Concentración media de metales en peso seco total de músculo en sábalos de Berazategui y del río Paraná. Los asteriscos indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las estaciones de muestreo.

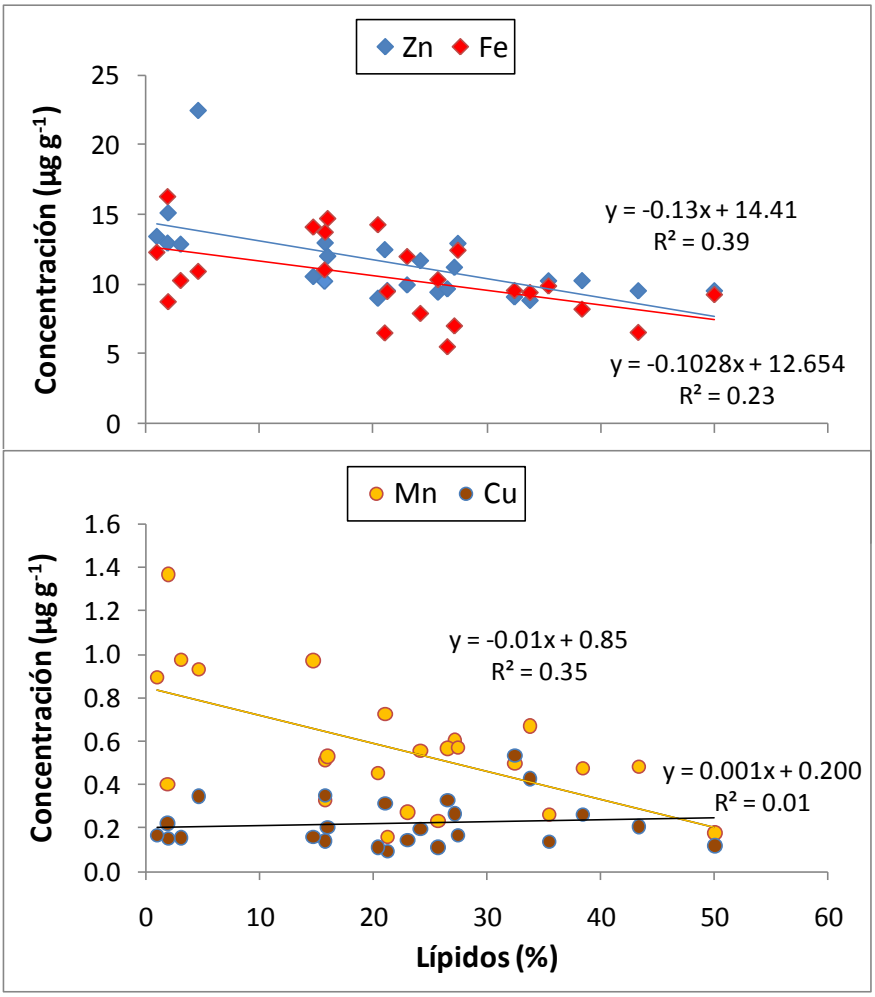

Figura 24. Relación entre la concentración de metales y el contenido de lípidos en músculo de sábalos.

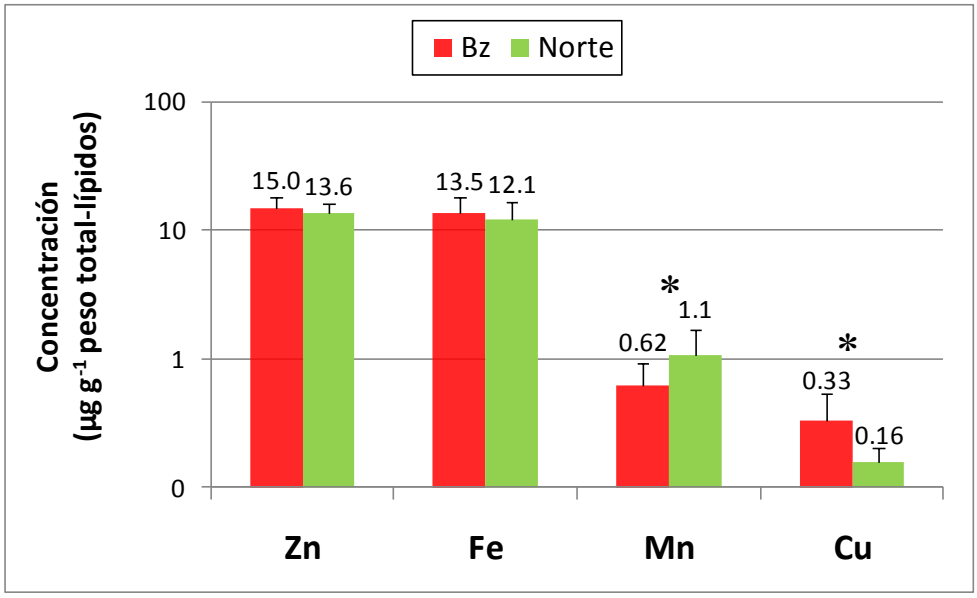

Figura 25. Concentración media de metales en peso seco del músculo sustrayendo el contenido de lípidos en sábalos de Berazategui y del río Paraná. Los asteriscos indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las estaciones de muestreo.

A pesar de la relativa homogeneidad de las concentraciones de metales en los músculos de sábalos de Berazategui y el norte, las concentraciones de Mn y Cu permiten una clara discriminación, aún sin efectuar la corrección por el contenido de lípidos (**Figura 26**). Efectivamente, los sábalos de Berazategui presentan concentraciones en promedio 60% más elevadas para el Cu (0,24±0,14 vs. 0,15±0,04 µg g^{-1}) y 96% más bajas para el Mn (0,45±0,24 vs. 0,88±0,53 µg g^{-1}, Bz vs. N) respecto de los sábalos del norte. Algunos sábalos del norte muestran concentraciones de Cu en el rango de las de Berazategui (0,15-0,23 µg g^{-1}) con valores bajos de Mn (0,3-0,6 µg g^{-1}), sugiriendo que podría tratarse de organismos migratorios que se alimentan en Berazategui tal como ha sido observado para contaminantes persistentes como los PCBs (Colombo et al., 2007b).

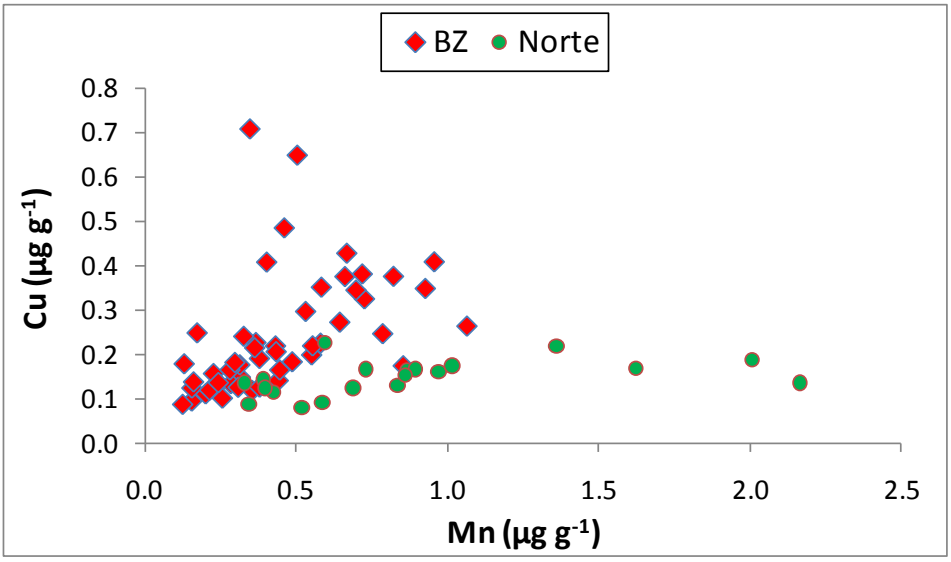

Figura 26. Concentraciones de Mn y Cu en peso seco de músculo de sábalos de Berazategui y el río Paraná.

3.4.2 Contenido de metales en hígado

Los hígados de los sábalos de Berazategui son más grandes comparados con los sábalos del norte. Esto ha sido observado previamente en sábalos expuestos a sedimentos contaminados por efluentes urbanos (Almeida et al., 2005; Speranza, 2008; Lombardi, et al., 2010) y se refleja en el índice hepato-somático (*IHS = peso del hígado x 100 / peso corporal)* que es significativamente más elevado en los sábalos de Berazategui (1,3±0,6) respecto a los de Esquina (0,9±0,2) y Empedrado (0,7±0,3). Esta hipertrofia del hígado se debería a la intensificación de los mecanismos de detoxificación que tienen sede en este órgano (van der Oost et al., 2003) en los sábalos expuestos a mayores niveles de contaminación.

En la **Tabla 19** presenta la concentración de metales pesados en hígados de sábalos del Río de la Plata. Como se anticipaba por el rol detoxificador de este órgano, las concentraciones resultan 1-3 órdenes de magnitud superiores a las detectadas en músculos. Los hígados de sábalo tienen un contenido graso menor que los músculos (5-7% del peso húmedo) sin diferencias significativas entre el Río de la Plata y Paraná (Speranza, 2008) por lo que el efecto de dilución de los lípidos sobre el contenido de metales no debería ser tan significativo. El promedio de los metales en el hígado decrece en el siguiente orden: Fe (9299±6970 µg g^{-1}) > Zn (99±42 µg g^{-1}) > Cu (82±61 µg g^{-1}) > Cd (12±17 µg g^{-1}) > Mn (4,5±2,1 µg g^{-1}) > Pb (0,9±0,3 µg g^{-1}) > Cr (0,4±0,2 µg g^{-1}) ~ Ni (0,3±0,3 µg g^{-1}). Un incremento progresivo del Cu en el hígado y valores más homogéneos en el músculo han sido reportados en experiencias de exposición con Cu en la especie *Prochilodus scrofa* (Mazon and Fernandes, 1999).

La **Figura 27** presenta las concentraciones medias de metales en hígados de sábalos colectados en Berazategui y el río Paraná. En general, debido a la gran dispersión de los datos (DER: 42-138% para los distintos metales en Berazategui y 29-169% en el norte), las concentraciones de metales en hígado no presentan diferencias significativas entre los sábalos de Berazategui y el norte. Sólo en el caso del Zn que presenta una menor variabilidad (DER: 29-42 en el norte y Berazategui, respectivamente), las concentraciones resultan significativamente más elevadas en los sábalos del norte. Este resultado es similar al observado para los músculos completos, sin eliminar los lípidos. Por otra parte, las concentraciones de metales típicamente naturales como el Mn y antrópicos como el Pb, insinúan tendencias opuestas: Mn enriquecido en los hígados de sábalos del norte y Pb en los de Berazategui.

Tabla 19. Concentración de metales pesados en hígados de sábalos del Río de la Plata.

Fecha	Fe	Zn	Cu	Cd	Mn	Pb	Ni	Cr
	$\mu g\ g^{-1}$							
06/05/2006	7329	54,49	21,20	1,84	1,59	0,66	0,23	0,20
	19140	157,45	89,90	2,05	5,13	1,36	0,87	0,38
	22634	66,66	62,29	7,61	2,20	2,16	0,33	0,52
	10142	110,24	76,14	16,40	4,51	0,67	0,37	0,37
	12965	136,87	138,70	20,25	4,12	0,63	0,26	0,25
	10170	65,63	47,88	4,33	3,81	0,59	0,18	0,33
07/09/2007	5002	96,86	47,82	6,41	4,15	0,43	0,16	0,39
	2527	250,45	173,68	66,97	5,78	0,12	0,31	0,80
	13783	79,79	125,59	3,02	4,01	2,52	1,56	0,51
	13155	132,62	171,12	2,46	3,40	7,12	0,65	0,68
	14605	112,51	76,79	4,84	4,47	2,71	0,47	0,57
	8287	86,40	82,69	4,76	3,86	0,50	0,13	0,32
	6547	133,62	354,23	3,92	2,53	0,96	0,35	0,47
	25759	78,94	39,46	5,43	5,39	0,08	0,54	0,54
26/08/2008	7510	37,85	41,09	1,22	2,58	0,72	0,28	0,17
	3884	33,52	69,45	1,60	2,91	0,93	0,21	0,30
	2439	55,57	74,81	6,61	4,34	0,43	0,24	0,21
	13694	86,91	45,43	3,50	4,92	0,93	0,35	0,82
	743	52,16	74,03	17,10	2,34	0,40	0,25	0,12
	1834	48,43	71,16	2,10	2,53	0,39	0,36	0,15
	1410	144,27	111,40	1,26	2,57	0,45	0,18	0,10
15/04/2009	14372	115,63	90,42	7,08	4,83	1,05	0,33	0,41
	11213	90,77	85,02	3,30	2,25	1,26	0,19	0,42
	753	98,47	61,63	39,84	1,88	0,18	0,07	0,09
	3376	131,18	77,32	65,91	10,53	0,24	0,27	0,54
	10862	105,45	50,14	3,59	5,07	0,53	0,22	0,18
	1572	112,55	67,51	11,55	3,85	0,29	0,19	0,37
	4995	99,05	51,47	17,87	5,27	0,32	0,21	0,13
	5044	93,55	43,96	32,61	5,07	0,27	0,18	0,31
	5696	130,54	57,24	23,17	9,82	0,45	0,22	0,43
	10875	84,43	34,35	5,78	7,50	0,77	0,21	0,41
	26897	97,41	41,23	3,10	6,98	0,36	0,36	0,44
	7663	82,07	40,09	3,04	6,90	0,53	0,28	0,24

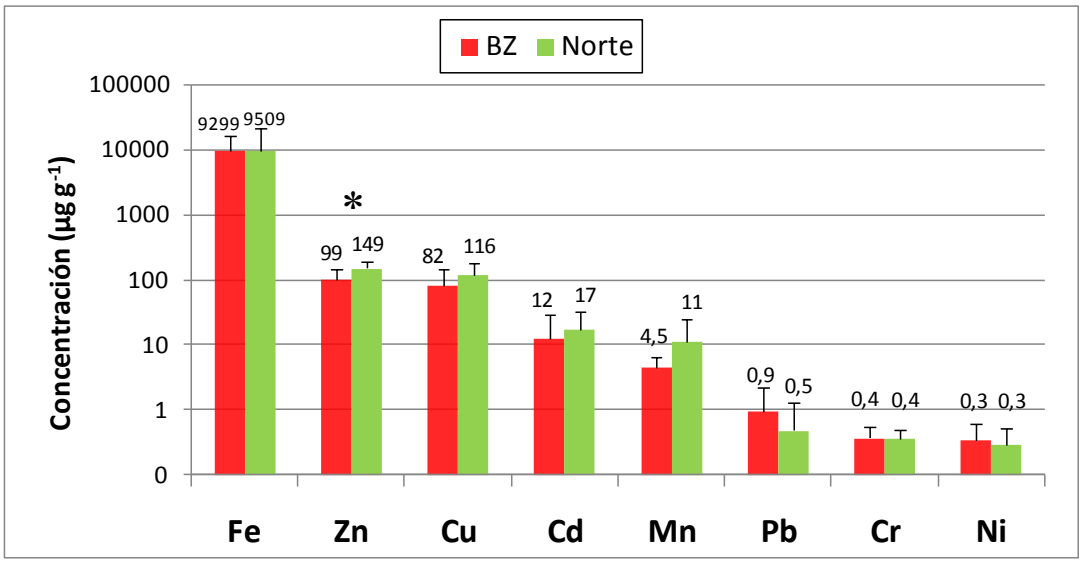

Figura 27. Concentración de metales en hígados de sábalos de Berazategui y del río Paraná. Los asteriscos indican diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las estaciones de muestreo.

3.4.3 Factores de Bioacumulación

Con el objeto de caracterizar la bioacumulación (FBA) de metales en los sábalos a partir del material sedimentable se calcularon los Factores de Bioacumulación sábalo/trampa con los datos provenientes de Berazategui. Los Factores de Bioacumulación calculados para los sábalos varían dependiendo del metal, y siguiendo a tendencia de las concentraciones, son 1-3 órdenes de magnitud más elevados si se calculan en base al hígado respecto del músculo (**Figura 28**).

Los FBA músculo/trampas son máximos para el Zn (3,3), posiblemente reflejando su carácter esencial y bioregulado, seguido del Cu (0,22), Mn (0,13) y el Fe (0,04). Los FBA hígado/material sedimentable además de ser varias veces superiores cambian el orden de los metales bioacumulados, decreciendo desde el Cu (73) > Fe (40) > Zn (30) > Mn (1,31) ~ Ni (1,27) ~ Pb (1,13) > Cr (0,34). Estos resultados podrían reflejar la detoxificación hepática del Cu mediante metalotioneínas mientras que el cambio en el orden de los FBA del Fe se debe a la metabolización de la hemoglobina y su acumulación en el hígado.

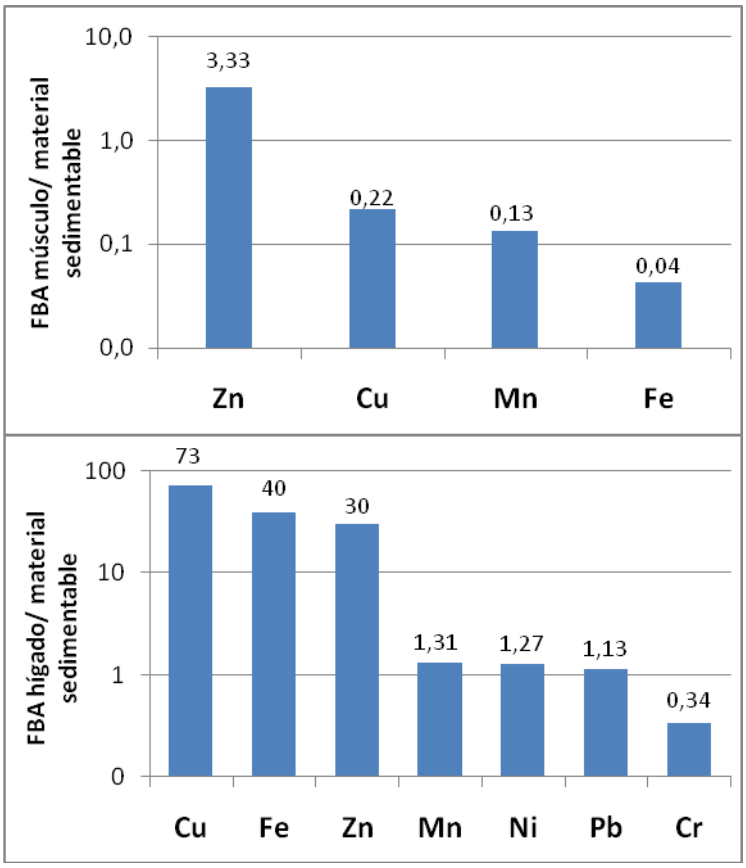

Figura 28. Factores de Bioacumulación (FBA) calculados con las concentraciones medias de metales en el músculo (arriba) e hígado (abajo) respecto del material sedimentable.

CAPITULO 4

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo han permitido arribar a las siguientes conclusiones:

- Tanto en las partículas sedimentables, como en los sedimentos de los tributarios y en los sedimentos superficiales del Río de la Plata se observó un comportamiento contrastante entre los metales redox-sensitivos como el Fe y Mn que presentan una tendencia decreciente con el aumento del carbono orgánico debido a su removilización diagenética bajo condiciones anóxicas, y el resto de los metales que mostraron una relación directa con el carbono orgánico indicando fuentes comunes. En los sedimentos del Río de la Plata esta tendencia no se observó para el Fe, posiblemente debido a que la menor carga orgánica no genera un ambiente suficientemente anóxico para reducir y remobilizar al Fe.

- Las partículas sedimentables colectadas con trampas de sedimentos en las cercanías del emisario cloacal en el Río de la Plata presentaron elevadas concentraciones de metales en comparación con los sedimentos subyacentes, especialmente en aquellos de fuentes antropogénicas. Estos resultados confirman que el emisario cloacal es una fuente puntual importante de metales en este ecosistema costero.

- La comparación de estas concentraciones con los valores guía canadienses de calidad de sedimento indica que existiría un riesgo elevado de efectos adversos en los organismos acuáticos que estén en contacto o ingieran las partículas sedimentables, especialmente relacionados con el Cr y el Zn.

- Las elevadas tasas de sedimentación registradas (~5 cm año^{-1}) sumada a las altas concentraciones de metales en las partículas sedimentables dan como resultado elevados flujos verticales de metales, entre los mayores reportados en la literatura.

- Las concentraciones de metales pesados en sedimentos superficiales de los tributarios del Río de la Plata presentaron una fuerte variabilidad, con concentraciones más bajas compatibles con aportes naturales predominantes en los arroyos que drenan zonas rurales, y valores extremos 1-2 órdenes de magnitud superiores en los que drenan zonas industrializadas.

- En la mayoría de los casos los arroyos que drenan zonas industrializadas superan el umbral de efecto (TEL) de los metales. Mientras que las concentraciones del Riachuelo y la de los arroyos Sarandí, Aliviador Jiménez y las Conchitas superan el nivel de efecto probable (PEL) del Zn (315 µg g^{-1}), el Riachuelo, los arroyos Sarandí y las Conchitas

superan ampliamente el del Cr (90 µg g^{-1}) y el arroyo Sarandí supera los del Cu y del Pb (197 y 91,3 µg g^{-1} respectivamente).

- Los datos obtenidos en las desembocaduras de los tributarios indican que los arroyos que drenan zonas industrializadas (Riachuelo, Sarandí, Santo Domingo, Jiménez, Aliviador Arroyo Jiménez, Las Conchitas, El Gato) constituyen importantes fuentes de metales en el sector costero del Río de la Plata.

- La concentración de metales pesados en sedimentos superficiales del Río de la Plata revelaron claros gradientes exponenciales de decrecimiento de los metales antropogénicos con la distancia a la costa en las áreas Central y Sur, reflejando la incidencia de las descargas costeras. A su vez, en la zona cercana al difusor cloacal de Berazategui se registraron las mayores concentraciones de metales antrópicos de la franja costera.

- En el sector Norte, aguas arriba de las principales fuentes, los metales no presentan una tendencia espacial clara, con concentraciones de base 3-5 veces menores que en las áreas Central y Sur. El Mn presento un claro enriquecimiento en los sedimentos de este sector reflejando condiciones en el fondo más naturales y bien oxigenadas que favorecen la deposición/preservación de óxidos de Mn en lugar de su reducción y evasión a la columna de agua como Mn^{2+} disuelto que ocurre en sedimentos anóxicos.

- La evaluación de las relaciones Metal-Fe y los Factores de Enriquecimiento (FEs) de los metales respecto de la corteza terrestre y a sitios background en el Río de la Plata conjuntamente con valores guías de calidad de sedimentos permitió una evaluación precisa del impacto antropogénico. Las pendientes de las regresiones Metal-Fe de los sitios background fueron comparables a las relaciones de metales de la corteza superior, con excepción de Cr que se encuentra empobrecido, y el manganeso que esta diagenéticamente enriquecido en los sitios del norte. Las relaciones Metal-Fe también son válidas para la mayoría de los sitios a 2,5 km de la costa, pero con mayores pendientes y se pierden por completo en los sedimentos contaminados a 1 y 2,5 km y en el material de las trampas que de forma sistemática se encuentran por encima de las regresiones. Estos resultados proveen evidencia de la utilidad de las relaciones Metal-Fe en la detección de impacto antropogénico que rápidamente distorsiona la proporción natural de los elementos.

- Los Factores de Enriquecimiento derivados de la corteza superior (EF_{crust}) y a sitios background (EF_{bkd}) en el Río de la Plata demostraron un diferente orden de impacto de los metales, enfatizando la importancia de estudiar áreas background locales para evaluar más adecuadamente el impacto antropogénico en la biogeoquímica de metales.

- La evaluación de los valores guía de calidad de sedimentos proporcionó otro criterio con 4-9 de las 36 muestras que superaron los valores recomendados (Cr: 9 > Zn: 8 > Cu: 6 > Pb: 4). A diferencia de las partículas sedimentables y de los sedimentos de los tributarios, las concentraciones de metales en sedimentos del Río de la Plata se encuentran todas por debajo del nivel de efecto probable (PEL), indicando que a pesar de los impactos humanos significativos, no se espera que ocurran frecuentemente efectos biológicos adversos en los sedimentos costeros del Río de la Plata.

- El cálculo de los inventarios de metales en los sedimentos permitió estimar la cantidad total de metales antropogénicos enterrados. Los inventarios calculados para los 5 cm superficiales de sedimento que representan un año de acumulación, indican un depósito de alrededor de 2878 toneladas de Zn, 790 de Cr, 521 de Cu y 483 de Pb en esta área costera.

- Los metales mostraron una especiación contrastante en las partículas sedimentables, con elementos asociados principalmente a las fracciones potencialmente biodisponibles (Cr, Mn, y Zn) y otros mayormente a la fase residual, no biodisponible (Ni y Fe). Considerando los porcentajes de metales extraídos en las fracciones potencialmente biodisponibles ($\sum$F1-F3), el orden de movilidad (de mayor a menor biodisponibilidad) en las partículas sedimentables fue: Cr ~ Mn > Zn > Pb > Cu ~ Ni > Fe. Estos resultados difieren significativamente de los obtenidos para sedimentos no contaminados del Río de la Plata donde los metales se encontraron principalmente en la fase residual.

- Entre los metales asociados a las fracciones potencialmente biodisponibles el Mn y el Zn deberían ser fácilmente biodisponibles para los sábalos ya que se encuentran asociados principalmente a las fracciones más accesibles: la Fracción 1 de metales intercambiables y asociados a carbonatos débilmente ligada a los sedimentos y fácilmente removilizable y Fracción 2 que incluye una fase reducible de metales asociados a óxidos de hierro y manganeso resolubilizables bajo condiciones anóxicas. Mientras que el Cr, mayormente ligado a la fracción de materia orgánica (F3) podría ser menos accesible, especialmente considerando que la segunda fracción más importante para el Cr es la residual (F4).

- A pesar de los fuertes aportes de metales en esta área costera y la segura exposición de los sábalos por ingesta de material sedimentable contaminado, los sábalos del Río de la Plata presentaron concentraciones moderadas-bajas de metales, encontrándose en el rango medio-inferior de los valores reportados para otros ambientes. Esto sugiere que en contraste con lo observado para contaminantes orgánicos persistentes que se biomagnifican en los sábalos, los mecanismos de regulación y excreción de metales tienen un rol dominante y controlan la bioacumulación de estos contaminantes.

- Las concentraciones de metales registradas en sábalos del Río de la Plata y del río Paraná resultaron inferiores a los límites máximos de tolerancia de contaminantes inorgánicos establecidos por el Código Alimentario Argentino, indicando que con respecto a los metales analizados en esta tesis no existe riesgo asociado para el consumo humano.

- Las concentraciones de Zn, Fe y Mn en los músculos de sábalos del Río de la Plata resultaron inferiores a la de los sábalos de Esquina y de Empedrado. La excepción es el Cu cuyas concentraciones son significativamente más elevadas en los sábalos de Berazategui. Sin embargo, como el Zn, Fe y Mn presentan una covariación inversa con el contenido de lípidos de los músculos reflejando su poca afinidad por esta fase, y el contenido de lípidos es significativamente más elevado en los sábalos de Berazategui respecto del norte, las concentraciones de Zn y Fe en peso seco de músculo excluidos los lípidos resultaron ligeramente superiores en Berazategui aunque no estadísticamente diferentes de las del norte. Por otra parte, se mantienen (Mn) o amplifican (Cu) las diferencias observadas en base al peso seco total del músculo para el Mn (más elevado en el norte) y el Cu (mayor en Berazategui).

- La concentración de metales pesados en hígados de sábalos del Río de la Plata resultaron 1-3 órdenes de magnitud superiores a las detectadas en los músculos. En general, debido a la gran dispersión de los datos, las concentraciones de metales en hígado no presentan diferencias significativas entre los sábalos de Berazategui y el norte. Sólo en el caso del Zn que presenta una menor variabilidad, las concentraciones resultan significativamente más elevadas en los sábalos del norte.

El presente trabajo plantea varios interrogantes que pueden constituir temas de estudio para futuras investigaciones que se enumeran a continuación:

- Estudio de la concentración de metales disueltos en el Río de la Plata y en las zona próxima al difusor cloacal.
- Estudio de la concentración de metales en branquias de sábalos del Río de la Plata y del río Paraná.
- Estudio de la bioacumulación de metales en otros peces del Río de la Plata con diferentes hábitos alimentarios.

BIBLIOGRAFIA CITADA

Abessa, D.M.S., Carr, R.S., Rachid, B.R.F., Sousa, E.C.P.M., Hortelani, M.A., Sarkis, J.E., 2005. Influence of a Brazilian sewage outfall on the toxicity and contamination of adjacent sediments. Marine Pollution Bulletin 50, 875-885.

Acha, E.M., Mianzan, H., Guerrero, R., Carreto, J., Giberto, D., Montoya, N., Carignan, M., 2008. An overview of physical and ecological processes in the Río de la Plata Estuary. Continental Shelf Research 28, 1579-1588.

Agostinho, A.A., Gomes, L.C., Veríssimo, S., Okada, E.K., 2004. Flood regime, dam regulation and fish in the Upper Paraná River: effects on assemblage attributes, reproduction and recruitment. Rev. Fish Biol. Fisher. 14, 11-19.

Almeida, J.S., Meletti, P.C., Martinez, C.B.R., 2005. Acute effects of sediments taken from an urban stream on physiological and biochemical parameters of the neotropical fish *Prochilodus lineatus*. Comparative Biochemistry and Physiology 140, 356-363.

Alloway, B.J., 1995. Heavy Metals in Soils. Blackie Academic and Professional, London, UK.

Amundsen, P., Staldvik, F.J., Lukin, A.A., Kashulin, N.A., Popova, O.A., Reshetnikov, Y.S., 1997. Heavy metal contamination in freshwater fish from the border region between Norway and Russia. The Science of the Total Environment 201, 211-224.

Bailey, R.A., Clark, H.M., Ferris, J.P., Krause, S., Strong, R.L., 2002. Chemistry of the Environment. Elsevier.

Baptista Neto, J.A., Gingele, F.X., Leipe, T., Brehme, I., 2006. Spatial distribution of heavy metals in surficial sediments from Guanabara Bay: Río de Janeiro, Brazil. Environ Geol 49, 1051-1063.

Barron, M.G., 1995. Bioaccumulation and concentration in aquatic organisms, in: Hoffman, D.J., Rattner, B.A., Burton Jr., G.A., Cairns Jr., J. (Eds.), Handbook of Ecotoxicology. Lewis Publishers, Boca Raton, pp. 652-666.

Bastidas, C., Bone, D., García, E.M., 1999. Sedimentation Rates and Metal Content of Sediments in a Venezuelan Coral Reef. Marine Pollution Bulletin 38, 16-24.

Belzile, N., Lecomte, P., Tessier, A., 1989. Testing Readsorption of Trace Elements during Partial Chemical Extractions of Bottom Sedients. Environmental Science & Technology 23, 1015-1020.

Bhuie, A.K., Ogunseitan, O.A., White, R.R., Sain, M., Roy, D.N., 2005. Modeling the environmental fate of manganese from methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl in urban landscapes. The Science of the Total Environment 339, 167-178.

Bilos, C., Colombo, J.C., Rodriguez Presa, M.J., 1998. Trace Metals in Suspended Particles, Sediments and Asiatic Clams (*Corbicula fluminea*) of the Río de la Plata Estuary, Argentina. Environmental Pollution 99, 1-11.

Bilos, C., Colombo, J.C., Skorupka, C.N., Demichelis, S.O., Tatone, L.M., 2009a. Size-related trace metal bioaccumulation in Asiatic clams (*Corbicula fluminea*) from the Rio de la Plata estuary, Argentina. Int. J. Environment and Health 3, 390-409.

Bilos, C., Tatone, L.M., Skorupka, C., Colombo, J.C., 2009b. Metales pesados en material particulado suspendido y sedimentable en la Zona de Máxima Turbiedad del Río de la Plata y Bahía Samborombón VII Jornadas Nacionales de Ciencias del Mar, Bahía Blanca, Argentina.

Blaser, P., Zimmermann, S., Luster, J., Shotyk, W., 2000. Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, NI, Pb, and Zn in Swiss forest soils. The Science of the Total Environment 249, 257-280.

Bonetto, A.A., Dioni, W., Pignalberi, C., 1969. Limnological investigations on biotic communities in the middle Paraná river valley. Int. Ver. Theor. Angew. Limnol. Verh. 17, 1035-1050.

Bopp, F., Biggs, R.B., 1981. Metals in estuarine sediments: Factor analysis and its environmental significance. Science 214, 441–443.

Bothner, M.H., Casso, M.A., Rendigs, R.R., Lamothe, P.J., 2002. The effect of the new Masachusetts Bay sewage outfall on the concentrations of metals and bacterial spores in nearby bottom and suspended sediments. Marine Pollution Bulletin 44, 1063-1070.

Bothner, M.H., Reynolds, R.L., Casso, M.A., Storlazzi, C.D., Field, M.E., 2006. Quantity, composition, and source of sediment collected in sediment traps along the fringing coral reef off Molokai, Hawaii. Marine Pollution Bulletin 52, 1034-1047.

Bowen, S.H., 1983. Detritivory in neotropical fish communities. Environmental Biology of Fishes 9, 137-144.

Calmano, W., Hong, J., Forstner, U., 1993. Binding and movilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. Water Science and Technology 28, 223-235.

Callender, E., 2005. Heavy Metals in the Environment-Historical Trends, in: Lollar, B.S. (Ed.), Environmental Geochemistry, in: Holland, H.D., Turekian, K.K (Eds.), Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 67-105.

CARP, 1989. Estudio para la Evaluación de la Contaminación en el Río de la Plata. Comisión Administradora del Río de la Plata SHN, SOHMA, 422.

CCME, 2001. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables. In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environments, Winnipeg.

Colombo, J.C., Bilos, C., Remes Lenicov, M., Colautti, D., Landoni, P., Brochu, C., 2000. Detritivorous fish contamination in the Río the la Plata estuary. A critical accumulattion pathway in the cycle of anthropogenig compounds. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 57, 1139-1150.

Colombo, J.C., Bruchu, C., Bilos, C., Landoni, P., Moore, S., 1997. Long-Term Accumulation of Individual PCBs, Dioxins, Furans, and Trace Metals in Asiatic Clams from the Rio de la Plata Estuary, Argentina. Environmental Science & Technology 31, 3551-3557.

Colombo, J.C., Cappelletti, N., Barreda, A., Migoya, M.C., Skorupka, C.N., 2005a. Vertical fluxes and accumulation of PCBs in coastal sediments of the Río de la Plata estuary, Argentina. Chemosphere 61, 1345-1357.

Colombo, J.C., Cappelletti, N., Lasci, J., Migoya, M.C., Speranza, E., Skorupka, C.N., 2005b. Sources, vertical fluxes and accumulation of aliphatic hydrocarbons in coastal sediments of the Río de la Plata Estuary, Argentina. Environmental Science & Technology 39, 8227-8234.

Colombo, J.C., Cappelletti, N., Lasci, J., Migoya, M.C., Speranza, E., Skorupka, C.N., 2006. Sources, vertical fluxes and equivalent toxicity of aromatic hydrocarbons in coastal sediments of the Río de la Plata Estuary, Argentina Environmental Science & Technology 40, 734-740.

Colombo, J.C., Cappelletti, N., Migoya, M.C., Speranza, E., 2007a. Bioaccumulation of anthropogenic contaminants by detritivorous fish in the Río the la Plata estuary: 1-Aliphatic hydrocarbons. Chemosphere 68, 2128-2135.

Colombo, J.C., Cappelletti, N., Migoya, M.C., Speranza, E., 2007b. Bioaccumulation of anthropogenic contaminants by detritivorous fish in the Río the la Plata estuary: 2-Polychlorinated biphenyls. Chemosphere 69, 1257-1260.

Colombo, J.C., Cappelletti, N., Speranza, E., Migoya, M.C., Lasci, J., Skorupka, C.N., 2007c. Vertical fluxes and organic composition of settling material from the sewage impacted Buenos Aires coastal area, Argentina. Organic Geochemistry 38, 1941-1952.

Cossa, D., 1990. Chemical Contaminants in the St. Lawrence Estuary and Saguenay Fjord, in: El-Sabh, M., Silverberg, N. (Eds.), Coastal and Estuarine Studies. Springer-Verlag, New York, pp. 239-268.

Cuong, D.T., Obbard, J.P., 2006. Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure. Applied Geochemistry 21, 1335-1346.

Chapman, P.M., 2002. Integrating toxicology and ecology: putting the "eco" into ecotoxicology. Marine Pollution Bulletin 44, 7-15.

Chapman, P.M., 2007. Heavy metal-music, not science. Environmental Science & Technology 41, 6C.

Chapman, P.M., Allen, H.E., Godtfredsen, K., Z´graggen, M.N., 1996a. Evaluation of Bioaccumulation Factors in Regulating Metals. Environmental Science & Technology 30, 448-452.

Chapman, P.M., Paine, M.D., Arthur, A.D., Taylor, L.A., 1996b. A triad study of sediment quality associated with a major, relatively untreated marine sewage discharge. Marine Pollution Bulletin 32, 47-64.

Chapman, P.M., Wang, F., 2001. Assessing sediment contamination in estuaries. Environmental Toxicology and Chemistry 20, 3-22.

Davies, C.A.L., Tomlinson, K., Stephenson, T., 1991. Heavy metals in River Tees Estuary sediments. Environmental Technology 12, 961-972.

de Groot, A.J., Salomons, W., Allersma, E., 1976. Processes Affecting Heavy Metals in Estuarine Sediments, in: Burton, J.D., Liss, P.S. (Eds.), Estuarine Chemistry. Academic Press, London, pp. 131-157.

de Groot, A.J., Zschuppe, K.H., Salomons, W., 1982. Standardization of methods of analysis for heavy metals in sediments. Hydrobiologia 92, 689-695.

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, 213-223.

Domitrovic, H.A., 1983. Histología del tracto digestivo del sábalo (*Prochilodus platensis*, Holmberg, 1880; Pisces, Prochilodontidae). Physis 41, 57-67.

Duce, R.A., Hoffman, G.L., Zoller, W.H., 1975. Atmospheric Trace Metals at Remote Northern and Southern Hemisphere Sites: Pollution or Natural? Science 187, 59-61.

Duffus, J.H., 2002. "Heavy metals" - A meaningless term? Pure and Applied Chemistry 74, 793-807.

Eisler, R., 1985. Cadmium hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. U.S. Fish and Wildlife Service. Biological Report 85 (1.2).

Eisler, R., 1986. Chromium hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. U.S. Fish and Wildlife Service. Biological Report 85 (1.6).

Eisler, R., 1988. Lead hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. U.S. Fish and Wildlife Service. Biological Report 85 (1.14).

Eisler, R., 1989. Zinc hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. U.S. Fish and Wildlife Service. Biological Report 85.

Ergül, H.A., Topcuoğlu, S., Ölmez, E., Kirbaşoğlu, Ç., 2008. Heavy metals in sinking particles and bottom sediments from the eastern Turkish coast of the Black Sea. Estuarine, Coastal and Shelf Science 78, 396-402.

Esteves, J.L., Ciocco, N.F., Colombo, J.C., Freije, H., Harris, G., Iribarne, O., Isla, I., Nabel, P., Pascual, M.S., Penchaszadeh, P.E., Rivas, A.L., Santinelli, N., 2000. The argentine sea: the southeast south american shelf marine ecosystem. Pergamon, Elsevier Science Amsterdam.

Etcheber, H., 1979. Répartition et comportement du Zn, Pb, Cu et Ni dans l´estuaire de la Gironde. Bulletin de l´Institut de Géologie du Bassin d´ Aquitaine, Bordeaux 25, 121-147.

Feely, R.A., Chester, A.J., Paulson, A.J., Larrance, J.D., 1982. Relationships Between Organically Bound Cu and Mn in Settling Particulate Matter and Biological Processes in a Subartic Estuary. Estuaries 5, 74-80.

Feng, H., Cochran, J.K., Hirschberg, D.J., Wilson, R.E., 1998. Small-Scale Spatial Variations of Natural Radionuclide and Trace Metal Distributions in Sediments From the Hudson River Estuary. Estuaries 21, 263-280.

Fernandes, C., Fontaínhas-Fernandes, A., Peixoto, F., Salgado, M.A., 2007. Bioaccumulation of heavy metals in *Liza saliens* from the Esmoriz-Paramos coastal lagoon, Portugal. Ecotoxicology and Environmental Safety 66, 426-431.

Filipovic, V., Raspor, B., 2003. Metallothionein and metal levels in cytosol of liver, kidney and brain in relation to growth parameters of *Mullus surmuletus* and *Liza aurata* from the Eastern Adriatic Sea. Water Research 37, 3253-3262.

Folk, R.L., 1980. Petrology of Sedimentary Rocks. Hemphill Publishing Company, Austin, TX.

Förstner, U., 1987. In metal speciation, separation and recovery.

Förstner, U., Wittmann, G.T.W., 1983. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer-Verlag, Berlin.

Framiñan, M.B., Brown, O.B., 1996. Study of the Rio de la Plata turbidity front, Part I: spatial and temporal distribution. Continental Shelf Research 16, 1259-1282.

Framiñan, M.B., Etala, M.P., Acha, E.M., Guerrero, R.A., Lasta, C.A., Brown, O.B., 1998. Physical characteristics and proceses of the Río de la Plata Estuary, in: Perillo, G.M.E., Piccolo, M.C., Pino-Quivira, M. (Eds.), Estuaries of South America, Their Geomorphology and Dynamics. Springer, Berlin, pp. 161-194.

FREPLATA, 2005. Análisis Diagnóstico Transfronterizo del Río de la Plata y su Frente Marítimo. Documento Técnico. Proyecto Ambiental del Río de la Plata y su Frente Marítimo. . Proyecto PNUD/GEF/RLA/99/G31.

Fuentes, A., Lloréns, M., Sáez, J., Soler, A., Aguilar, M.I., Ortuño, J.F., Meseguer, V.F., 2004. Simple and sequential extractions of heavy metals from different sewage sludges. Chemosphere 54, 1039-1047.

Fuller, C.C., van Geen, A., Baskaran, M., Anima, R., 1999. Sediment chronology in San Francisco Bay, California, defined by ^{210}Pb, ^{234}Th, ^{137}Cs, and ^{239,240}Pu. Marine Chemistry 64, 7-27.

Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2005. Trace Elements in River Waters, in: Drever, J.I. (Ed.), Surface and Ground Water, Weathering, and Soils, in: Holland, H.D., Turekian, K.K (Eds.), Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 225-272.

Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V., Moilleron, R., 2009. Priority pollutants in surface waters and settleable particles within a densely urbanised area: Case of study of Paris (France). The Science of the Total Environment 407, 2900-2908.

Gonzalez, H., Pomares, M., Ramirez, M., Torres, I., 1999. Heavy Metals in Organisms and Sediments from the Discharge Zone of the Submarine Sewage Outfall of Havana City, Cuba. Marine Pollution Bulletin 38, 1048-1051.

Grant, A., Middleton, R., 1990. An assessment of metal contamination of sediments in the Humber estuary, U.K. Estuarine, Coastal and Shelf Science 31, 71-85.

Greenwood, N.N., Earnshaw, A., 1998. Chemistry of the Elements. Butterworth-Heinemann, Oxford.

Gulson, B., Mizon, K., Taylor, A., Korsch, M., Stauber, J., Davies, J.M., Louie, H., Wu, M., Swan, H., 2006. Changes in manganese and lead in the environment and young children associated with the introduction of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl in gasoline-preliminary results. Environmental Research 100, 100-114.

Gutleb, A.C., Helsberg, A., Mitchell, C., 2002. Heavy Metal Concentrations in Fish from a Pristine Rainforest Valley in Peru: A Baseline Study Before the Start of Oil-Drilling Activities. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 69, 523-529.

Guven, D.E., Akinci, G., 2008. Heavy metals partitioning in the sediments of Izmir Inner Bay. Journal of Environmental Sciences 20, 413-418.

Haese, R.R., 2006. The Biogeochemistry of Iron, in: Schulz, H.D., Zabel, M. (Eds.), Marine Geochemistry. Springer-Verlag, Heidelberg, New York.

Hersherman, G.P., Schafer, H.A., Jan, T.K., Young, D.R., 1981. Metals in marine sediments near a large California municipal outfall. Marine Pollution Bulletin 12, 131-134.

Hingston, J.A., Collins, C.D., Murphy, R.J., Lester, J.N., 2001. Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: a review. Environmental Pollution 111, 53-66.

Ho, M.D., Evans, G.J., 2000. Sequential Extraction of Metal Contaminated Soils with Radiochemical Assesment of Readsorption Effects. Environmental Science & Technology 34, 1030-1035.

Hodson, M.E., 2004. Heavy metals-geochemical bogey men?. Environmental Pollution 129, 341-343.

Hseu, Z.Y., Chen, Z.S., Tsui, C.C., Tsai, C.C., Tsaui, C.C., Cheng, S.F., Liu, C.L., Lin, H.T., 2002. Digestion methods for total heavy metals in sediments and soils. Water, Air, and Soil Pollution 141, 189-205.

Huang, S., Conte, M.H., 2009. Source/process apportionment of major and trace elements in sinking particles in the Sargasso sea. Geochimica et Cosmochimica Acta 73, 65-90.

Hutchinson, T.C., Meema, K.M., 1987. Lead, Mercury, Cadmiun and Arsenic in the Environment. John Wiley & Sons.

IRIS, 1996. U.S. EPA. Integrated Risk Information System. 0373.Manganese.

Jüngwirth, M., 1979. The superficial sediments: their characterization and distribution, in: Löffler, H. (Ed.), Neusiedlersee: the Limnology of a Shalow Lake in Central Europe. Dr. W. Junk by Publishers, The Hague-Boston-London, pp. 139-144.

Kazi, T.G., Jamali, M.K., Siddiqui, A., Kazi, G.H., Arain, M.B., Afridi, H.I., 2006. An ultrasonic assisted extraction method to release heavy metals from untreated sewage sludge samples. Chemosphere 63, 411-420.

Kheboian, C., Bauer, C.F., 1987. Accuracy of Selective Extraction Procedures for Metal Speciation in Model Aquatic Sediments. Analytical Chemistry 59, 1417-1423.

Kim, B., McBride, M.B., 2006. A test of sequential extractions for determining metal speciation in sewage sludge-amended soils. Environmental Pollution 144, 475-482.

Kingston, H.M., Jassie, L.B., 1986. Microwave Energy for Acid Decomposition at Elevated Temperatures and Pressures Using Biological and Botanical Samples. Analytical Chemistry 58, 2534-2541.

Kubrakova, I., 1997. Microwave-assisted sample preparation and preconcentration for ETAAS. Spectrochimica Acta Part B 52, 1469-1481.

Kurucz, A., Masello, A., Méndez, S., Cranston, Wells, P.G., 1998. Calidad ambiental del Río de la Plata, in: Wells, P.G., Daborn, G.R. (Eds.), El Río de la Plata. Una Revisión Ambiental. Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, Canada.

Lantzy, R.J., Mackenzie, F.T., 1979. Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man´s impact. Geochimica et Cosmochimica Acta 43, 511-525.

Lesven, L., Gao, Y., Billon, G., Leermakers, M., Ouddane, B., Fisher, J.C., Baeyens, W., 2008. Early diagenetic processes aspects controlling the mobility of dissolved trace metals in three riverine sediment columns. The Science of the Total Environment 407, 447-459.

Lombardi, P.E., Peri, S.I., Verrengia Guerrero, N.R., 2010. Trace metal levels in *Prochilodus lineatus* collected from the La Plata River, Argentina. Environmental Monitoring and Assessment 160, 47-59.

Loranger, S., Zayed, J., Kennedy, G., 1995. Contribution of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) to atmospheric Mn concentration near expressway: dispersion modeling estimations. Atmospheric Environment 29, 591-599.

Loring, D.H., Rantala, R.T.T., 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

Mahan, K.I., Foderaro, T.A., Garza, T.L., Martinez, R.M., Maroney, G.A., Trivisonno, M.R., Willging, E.M., 1987. Microwave Digestion Techniques in the Sequential Extraction of Calcium, Iron, Chromiun, Manganese, and Zinc in Sediments. Analytical Chemistry 59, 938-945.

Malpartida, A.R., 2001. Aspectos históricos del servicio de cloacas máximas, introducción y antecedentes de investigaciones en torno a la contaminación del Río de la Plata en la franja costera Sur, Informe Técnico, Municipalidad de Berazategui, p. 44.

Marcovecchio, J.E., 2004. The use of *Micropogonias furnieri* and *Mugil liza* as bioindicators of heavy metals pollution in La Plata river estuary, Argentina. The Science of the Total Environment 323, 219-226.

Marcovecchio, J.E., Botté, S.E., Severini, M.S., Delucchi, F., 2010. Geochemical Control of Heavy Metal Concentrations and Distribution Within Bahía Blanca Estuary (Argentina). Aquatic Geochemistry 16, 251-266.

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.

Martin, J., M., Nirel, P.M.V., Thomas, A.J., 1987. Sequential extraction techniques: promises and problems. Marine Chemistry 22, 313-341.

Matthai, C., Birch, G.F., 2000. Trace metals and organochlorines in sediments near a major ocean outfall on a high energy continental margin (Sydney, Australia). Environmental Pollution 110, 411-423.

Matthai, C., Birch, G.F., Bickford, G.P., 2002. Anthropogenic trace metals in sediments and settling particulate matter on a high-energy continental shelf (Sydney, Australia). Marine Environmental Research 54, 99-127.

Mazon, A.F., Fernandes, M.N., 1999. Toxicity and Differential Tissue Accumulation of Copper in the Tropical Freshwater Fish, *Prochilodus scrofa* (Prochilodontidae). Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 63, 797-804.

Meche, A., Martins, M.C., Lofrano, B.E.S.N., Hardaway, C.J., Merchant, M., Verdade, L., 2010. Determination of heavy metals by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry in fish from the Piracicaba River in Southern Brazil. Microchemical Journal 94, 171-174.

Miller, J.R., Miller, S.M.O., 2007. Contaminated Rivers. A Geomorphological-Geochemical Approach to Site Assessment and Remediation. Springer, The Netherlands.

Moiseenko, T.I., Kudryavtseva, L.P., 2001. Trace metal accumulation and fish pathologies in areas affected by mining and metallurgical enterprises in the Kola Region, Russia. Environmental Pollution 114, 285-297.

Montes, S., Riojas-Rodríguez, H., Sabido-Pedraza, E., Ríos, C., 2008. Biomarkers of manganese exposure in a population living close ta a mine and mineral processing plant in Mexico. Environmental Research 106, 89-95.

Morillo, J., Usero, J., Gracia, I., 2004. Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. Chemosphere 55, 431-442.

Myers, R., 2003. The Basics of Chemistry. Greenwood Press, Wesport, Connecticut.

Nagy, G.J., Severov, D.N., Pshennikov, V.A., De los Santos, M., Lagomarsino, J.J., Sans, K., Moroszov, E.G., 2008. Río de la Plata estuarine system: Relationship between river flow and frontal variability. Advances in Space Research 41, 1876-1881.

Nirel, P.M.V., Morel, F.M.M., 1990. Pitfalls of sequential extractions. Water Research 24, 1055-1056.

Nomiyama, K., 1986. The Chronic Toxicity of Cadmiun: Influence of Environmental and Other Variables, in: Foulkes, E.C. (Ed.), Handbook of Experimental Pharmacology. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.

Nriagu, J.O., 1979. The Biogeochemistry of mercury in the environment. Elsevier/North-Holland Biomedical Press.

Nriagu, J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. Nature 338, 47-49.

Nriagu, J.O., 1990. Global metal pollution. Environment 32, 7-33.

Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worlwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature 333, 134-139.

Oliveros, O.B., Occhi, R.N., 1972. Descripción de la cavidad buco-faríngea del “sábalo” (*Prochilodus platensis* Holmb.) con especial referencia a las estructuras dentarias y aparato filtrador branquial (Pisces, Tetragonopteridae). Acta Zool. Lilloana 29, 121-140.

Pardo, R., Helena, B.A., Cazurro, C., Guerra, C., Debán, L., Guerra, C.M., Vega, M., 2004. Application of two- and three-way principal component analysis to the interpretation of chemical fractionation results obtained by the use of the B.C.R. procedure. Analytica Chimica Acta 523, 125-132.

Pareuil, P., Pénilla, S., Ozkan, N., Bordas, F., Bollinger, J., 2008. Influence of Reducing Conditions on Metallic Elements Released from Various Contaminated Soil Samples. Environmental Science & Technology 42, 7615-7621.

Passos, E.A., Alves, J.C., dos Santos, I.S., Alves, J.P.H., Garcia, C.A.B., Costa, A.C.S., 2010. Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. Microchemical Journal 96, 50-57.

Pritchard, D.W., 1967. What is an estuary?: Physical viewpoint, in: Lauff, G.H. (Ed.), Estuaries. American Association for the Advencement of Science, Washington, DC.

Qlang, T., Xiao-Quan, S., Jin, Q., Zhe-Ming, N., 1994. Trace Metal Redistribution during Extraction of Model Soils By Acetic Acid/Sodium Acetate. Analytical Chemistry 66, 3562-3568.

Rainbow, P.S., 1995. Biomonitoring of Heavy Metal Availability in the Marine Environment. Marine Pollution Bulletin 31, 183-192.

Ramos, L., González, M.J., Hernández, L.M., 1999. Sequential Extraction of Copper, Lead, Cadmiun, and Zinc in Sediments from Ebro River (Spain): Relationship with Levels of Detected in Earthworms. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 62, 301-308.

Rapin, F., Tessier, A., Campbell, P.G.C., Carignan, R., 1986. Potential Artifacts in the Determination of Metal Partitioning in Sediment by a Sequential Extraction Procedure. Environmental Science & Technology 20, 836-840.

Reimann, C., de Caritat, P., 2000. Intrinsic Flaws of Element Enrichment Factors (EFs) in Environmental Geochemistry. Environmental Science & Technology 34, 5084-5091.

Reimann, C., de Caritat, P., 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. The Science of the Total Environment 337, 91-107.

Robbe, D., Marchandise, P., Gouleau, D., 1985. Metaux lourds dans les sédiments de l´estuaire de la Loire. Water Research 19, 1555-1563.

Rollinson, H.R., 1993. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Scientific & Technical, New York.

Salomons, W., Förstner, U., 1984. Metals in the Hydrocycle. Springer-Verlag, Berlin.

Schäfer, S.G., Dawes, R.L.F., Elsenhans, B., Forth, W., Schümann, K., 1999. Metals, in: Marquardt, H., Schäfer, S.G., McClellan, R., Welsch, F. (Eds.), Toxicology. Elsevier.

Shumilin, E.N., Carriquiry, J.D., Camacho-Ibar, V.F., Sapozhnikov, D., Kalmykov, S., Sánchez, A., Aguíñaga-García, S., Sapozhnikov, Y.A., 2002. Spatial and vertical distributions of elements in sediments of the Colorado River delta and Upper Gulf of California. Marine Chemistry 79, 113-131.

Song, Y., Müller, G., 1999. Sediment-Water Interactions in Anoxic Freshwater Sediment: Mobility of Heavy Metals and Nutrients. Springer-Verlag, Berlin.

Soto-Jiménez, M., Páez-Osuma, F., Morales-Hernández, F., 2001. Selected trace metals in oysters (*Crassostrea iridescens*) and sediments from the discharge zone of the submarine sewage outfall in Mazatlán Bay (southeast Gulf of California): chemical fractions and bioaccumulation factors. Environmental Pollution 114, 357–370.

Speranza, E., 2008. Cambios bioquímicos en el sábalo (*Prochilodus lineatus*) relacionados con la ingesta de detritus urbano-industriales en el Río de la Plata y río Paraná. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de la Plata, Argentina.

Speranza, E., Colombo, J.C., 2009. Biochemical composition of a dominant detritivorous fish *Prochilodus lineatus* along pollution gradients in the Paraná-Río de la Plata Basin. Journal of Fish Biology 74, 1226-1244.

Steneker, R.C.H., Van der Slot, H.A., Das, H.A., 1988. Leaching studies on dredged material in oxidized and reduced state. The Science of the Total Environment 68, 11-23.

Stevenson, C., Ng, B., 1999. Distribution of Copper, Nickel and Zinc in the Thames Estuary. Marine Pollution Bulletin 38, 328-331.

Sundby, B., Anderson, L.G., Hall, P.O.J., Iverfeldt, A., Rutgers Van der Loeff, M.M., Westerlund, S.F.G., 1986. The effect of oxygen on release and uptake of cobalt, manganese, iron and phosphate at the sediment-water interfase. Geochimica et Cosmochimica Acta 50, 1281-1288.

Sundby, B., Silverberg, N., 1985. Manganese fluxes in the benthic boundary layer. Limnology and Oceanography 30, 372-381.

Sundby, B., Silverberg, N., Chesselet, R., 1981. Pathways of manganese in an open estuarine system. Geochimica et Cosmochimica Acta 45, 293-307.

Sverlij, S.B., Espinach Ros, A., Orti, G., 1993. Sinopsis de los datos biológicos y pesqueros del sábalo *Prochilodus lineatus* (Valenciennes, 1847). FAO Sinopsis sobre la Pesca No. 154. Roma, FAO.

Tack, F.M., Verloo, M.G., 1995. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 59, 225-238.

Tatone, L.M., Bilos, C., Colombo, J.C., 2007. Acumulación y especiación de metales pesados en sedimentos de la zona de descarga del emisario cloacal en el Río de la Plata, V Congreso de Medio Ambiente, La Plata, Argentina.

Tatone, L.M., Bilos, C., Colombo, J.C., 2009. Distribución de metales pesados en sedimentos superficiales de la Zona de Máxima Turbiedad y Bahía Samborombón del Río de la Plata, VII Jornadas Nacionales de Ciencias del Mar, Bahía Blanca, Argentina.

Taylor, D., 1986. Changes in the distribution patterns of trace metals in sediments of the Mersey estuary in the last decade (1974-83) The Science of the Total Environment 49, 257-295.

Taylor, S.R., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. Geochimica et Cosmochimica Acta 28, 1273-1285.

Terra, B.F., Araújo, F.G., Calza, C.F., Lopes, R.T., Teixeira, T.P., 2008. Heavy Metal in Tissues of Three Fish Species from Different Trophic Levels in a Tropical Brazilian River. Water, Air, and Soil Pollution 187, 275-284.

Terwilliger, N.B., 1998. Functional adaptations of oxigen-transport proteins. The Journal of Experimental Biology 201, 1085–1098.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., 1988. Comments on the Testing of the Accuracy of an Extraction Procedure for Determining the Partiotioning of Trace Metals in Sediments. Analytical Chemistry 60, 1475-1476.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., Auclair, J.C., Bisson, M., 1984. Relationships between the Partitioning of Trace Metals in Sediments and Their Accumulation in the Tissues of the Freshwater Mollusc *Elliptio complanata* in a Mining Area. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 41, 1463-1472.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. Analytical Chemistry 51, 844-850.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1980. Trace metal speciation in the Yamaska and St. Francois Rivers (Quebec). Canadian Journal of Earth Sciences 17, 90-115.

Tokalioglu, S., Kartal, S., Elci, L., 2000. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. Analytica Chimica Acta 413, 33-40.

Topalián, M.L., Castañé, P.M., Rovedatti, M.G., Salibián, A., 1999. Principal Component Analysis of Dissolved Heavy Metals in Water of the Reconquista River (Buenos Aires, Argentina) Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 63, 484-490.

Tuncer, G., Tuncel, G., Balkas, T.I., 2001. Evolution of Metal Pollution in the Golden Horn (Turkey) Sediments Between 1912 and 1987. Marine Pollution Bulletin 42, 350-360.

Turner, A., Mawji, E., 2005. Octanol-solubility of dissolved and particulate trace metals in contaminated rivers: implications for metal reactivity and availability. Environmental Pollution 135, 235-244.

Turner, A., Millward, G.E., 2002. Suspended Particles: Their Role in Estuarine Biogeochemical Cycles. Estuarine, Coastal and Shelf Science 55, 857–883.

Ure, A.M., Quevauviller, P., Muntau, H., Griepink, B., 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 51, 135-151.

Urien, C.M., 1966. Distribución de los sedimentos en el Río de la Plata Superior. Bol SHN 3, 197-203.

Urien, C.M., 1967. Los sedimentos modernos del Río de la Plata Exterior. Bol SHN 4, 113-213.

Urien, C.M., 1972. Río de la Plata Estuary Environments, in: Nelson, B.W. (Ed.), Environmental Framework of Coastal Estuaries. The Geological Society of America, Memoir 133, pp. 213-233.

van der Oost, R., Beyer, J., Vermeulen, N.P.E., 2003. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. Environmental Toxicology and Pharmacology 13, 57-149.

Villar, C., Stripeikis, J., Colautti, D., D´Huicque, L., Tudino, M., Bonetto, C., 2001. Metals contents in two fishes of different feeding behaviour in the Lower Paraná River and Río de la Plata Estuary. Hydrobiologia 457, 225-233.

Villar, C., Stripeikis, J., D´Huicque, L., Tudino, M., Troccoli, O., Bonetto, C., 1999. Cd, Cu and Zn concentrations in sediments and the invasive bivalves *Limnoperna fortunei* and *Corbicula fluminea* at the Río de la Plata basin, Argentina. Hydrobiologia 416, 41-49.

Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. Geochimica et Cosmochimica Acta 59, 1217-1232.

Wood, J.M., 1974. Biological Cycles for Toxic Elements in the Environment. Science 183, 1049-1052.

World Bank, 1995. Argentina Managing Environmental Pollution: Issues and Options. Report Nº 14070-AR.

Zoller, W.H., Gladney, E.S., Duce, R.A., 1974. Atmospheric Concentrations and Sources of Trace Metals at the South Pole. Science 183, 198-200.

Zwolsman, J.J.G., van Eck, G.T.M., Burger, G., 1996. Spatial and Temporal Distribution of Trace Metals in Sediments from the Scheldt Estuary, South-west Netherlands. Estuarine, Coastal and Shelf Science 43, 55-79.