



## REGISTRO GLOBAL DE METALES PARTICULADOS EN LA PLATAFORMA DEL ATLÁNTICO SUROCCIDENTAL (MAR ARGENTINO)

### A GLOBAL RECORD OF PARTICULATED METALS IN THE SOUTHWESTERN ATLANTIC SHELF (ARGENTINE SEA)

Villagran, Diana M.<sup>1</sup>; Fernandez Severini, Melisa D.<sup>1</sup>; Truchet, Daniela<sup>1</sup>, Fernández, Eleonora M.<sup>1,2</sup>; Marcovecchio, Jorge E.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), <sup>2</sup>Universidad Nacional del Sur, Departamento de Química, <sup>3</sup>Universidad Tecnológica Nacional (UTN- FRBB)

[dvillagran@iado-conicet.gob.ar](mailto:dvillagran@iado-conicet.gob.ar)

#### Resumen

*El Mar Argentino es uno de los ecosistemas más amplios y productivos del mundo. En este estudio se evaluaron por primera vez las concentraciones de Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn particulado, con el fin de proporcionar datos de referencia y comprender los ciclos biogeoquímicos de los metales en esta región. Debido a la extensión del área se detectaron grandes variaciones espaciales y se encontraron niveles relativamente altos de todos los metales en las estaciones cercanas a los grandes centros urbanos e industrial. Además, según la comparación con niveles de referencia, fue posible inferir que las fuentes de Cu, Zn, Pb y Ni son antropogénicas, mientras que las fuentes de Cr, Ni y Mn son naturales. Además, tanto los metales que actúan como micronutrientes esenciales como los metales que son tóxicos para la biota estuvieron presentes en todas las estaciones.*

**Palabras clave:** Metales pesados, MPS, Contaminantes, Micronutrientes.

#### Introducción

Los metales están presentes en los océanos en pequeñas concentraciones, y algunos (ej. Fe, Zn, Mn, Ni y Cu) son considerados micronutrientes ya que cumplen un rol fundamental en el metabolismo del fitoplancton (Morel & Price, 2003). Sin embargo, las zonas costeras de todo el mundo están bajo constante riesgo de contaminación debido al creciente desarrollo urbano e industrial que hacen un uso excesivo de los recursos marinos y eliminan grandes cantidades de desechos. Entre éstos últimos se encuentran los metales pesados, que son considerados contaminantes tóxicos para los organismos, gracias a su capacidad de bioacumulación (Buzzi & Marcovecchio, 2017), y persistentes, ya que no son biodegradables a través de vías metabólicas bacterianas en un corto período de tiempo (Ley-Quióné et al., 2011). Se originan a partir de fuentes naturales como la erosión del suelo y las rocas, los incendios forestales y las erupciones volcánicas, y de una gran variedad de actividades humanas (Yao *et al.*, 2016). Son introducidos al medio marino a través de los ríos, los vertidos y la deposición atmosférica para luego depositarse en los sedimentos de fondo. En este sentido, el material particulado en suspensión (MPS) ha sido reconocido dentro de los sistemas acuáticos como posible fuente de contaminantes ya que afecta el transporte, la biogeoquímica, la biodisponibilidad y la toxicidad de los mismos y, además, es uno de los parámetros más importantes a la hora de evaluar la contaminación por metales pesados ya que existe una gran afinidad entre estos elementos y las partículas (Sanders & Riedle, 1998).

Dentro del Atlántico Suroccidental, el ecosistema del Mar Argentino es uno de los más extensos, complejos y productivos ya que sustenta una alta productividad primaria y, en consecuencia, el desarrollo de especies de interés comercial (ej. Anchoa, merluza, corvina, calamar, langostinos) (Matano & Palma, 2008; Carranza *et al.*, 2017). Sin embargo, no se puede encontrar información sobre metales pesados en esta área tan extensa, por lo que el principal objetivo de este estudio fue proporcionar datos de referencia sobre las concentraciones de Cd, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni, Cr y Fe particulado con el fin de comprender los ciclos biogeoquímicos y el papel del MPS en el transporte de metales en el Mar Argentino.

## Materiales y métodos

Durante el verano de 2016 (enero 2016) se llevó a cabo a lo largo del Mar Argentino una campaña oceanográfica a bordo del "M.O. Dr. Bernardo Houssay" perteneciente a la Prefectura Naval Argentina donde se colectaron muestras superficiales (5m de profundidad) de agua para MPS con botellas Niskin unidas a una roseta en 20 estaciones de muestreo (Figura 1).

Las muestras de agua fueron inmediatamente filtradas a bordo a través de membranas Millipore® HAWP 04700 (0,45  $\mu\text{m}$  poro) y luego fueron congeladas a  $-20^{\circ}\text{C}$  hasta su análisis. En el Laboratorio de Química Marina del IADO-CONICET los filtros con MPS se secaron a  $50^{\circ}\text{C}$  a peso constante y se pesaron en balanza analítica para obtener, por diferencia con los pesos de los filtros sin material, los pesos secos de las muestras. Luego, fueron sometidos a digestión ácida (5 mL de  $\text{HNO}_3$  65% y 1 mL de  $\text{HClO}_4$  70%) en baño de glicerina a  $110 \pm 10^{\circ}\text{C}$  hasta obtener extractos de aproximadamente 1 mL, que luego fueron trasvasados a tubos graduados y diluidos con  $\text{HNO}_3$  0,7% hasta completar un volumen de 10 mL. Las concentraciones de metales se determinaron utilizando un ICP-OES Optima 2100 DV Perkin Elmer. Para el control de calidad, se utilizaron blancos de reactivos, material de referencia certificado (CRM: BCR No414, IRMM, Geel, Belgium), y reactivos de calidad analítica (Merck). Los porcentajes de recuperación de todos los metales en el CRM fueron mayores al 90%.

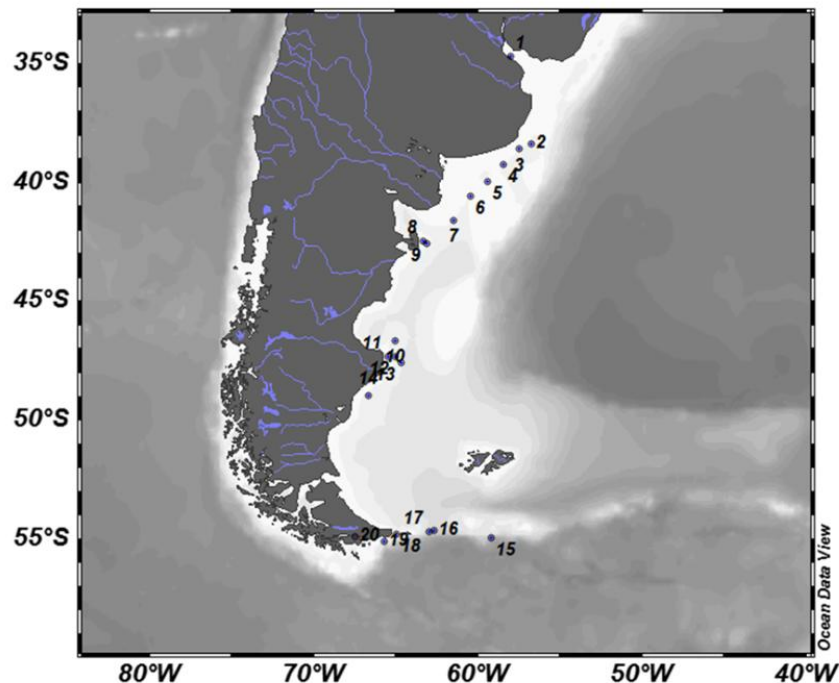


Figura 1. Área de estudios y locación de las estaciones de muestreo.

## Resultados

La concentración de MPS no mostró una variación espacial marcada (Figura 2), excepto en la estación 1, situada próxima a la descarga del Río de la Plata, que presentó un pico de  $63,8 \text{ mg L}^{-1}$ . Otras estaciones con niveles de MPS relativamente altos fueron la 14 ( $11,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), la 20 ( $10,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) y 9 ( $10,2 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Por otro lado, todos los metales mostraron una amplia variación espacial (Figura 3), encontrándose en la estación 1 la concentración más alta de Mn, Ni, Cr y Fe, en la 2 la concentración más alta de Cu, Pb y Zn y en la estación 4 la mayor concentración de Cd. El Pb presentó valores por debajo del límite de detección del método (LDM) en el 55% de las estaciones (en 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 17, 18, 19 y 20); Ni presentó valores por debajo del LMD en el 70% de las estaciones (en 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 19 y 20); el Cr presentó valores por debajo del LDM en las estaciones 3 y 9; y el Zn presentó niveles por debajo del LDM en la estación 6. El resto de los metales se detectaron en todas las estaciones de muestreo. Los rangos fueron los siguientes ( $\mu\text{g g}^{-1}$  p.s.): Cd: 0,9-13,9; Cu: 15,5-154,9; Pb: <MDL-58,6; Zn <MDL-509,5; Mn: 7,9-764,9; Ni: <MDL-49,2; Cr: <MDL-48,7; Fe: 263-54470.

### SPM

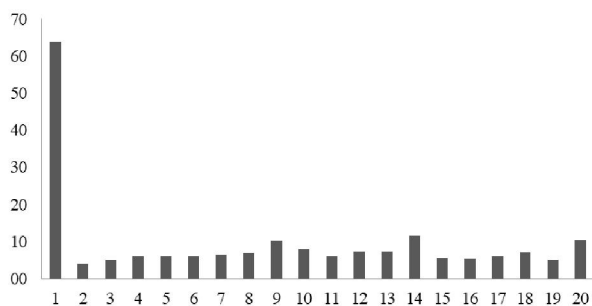


Figura 2. Distribución de la concentración de MPS (mg L<sup>-1</sup>)

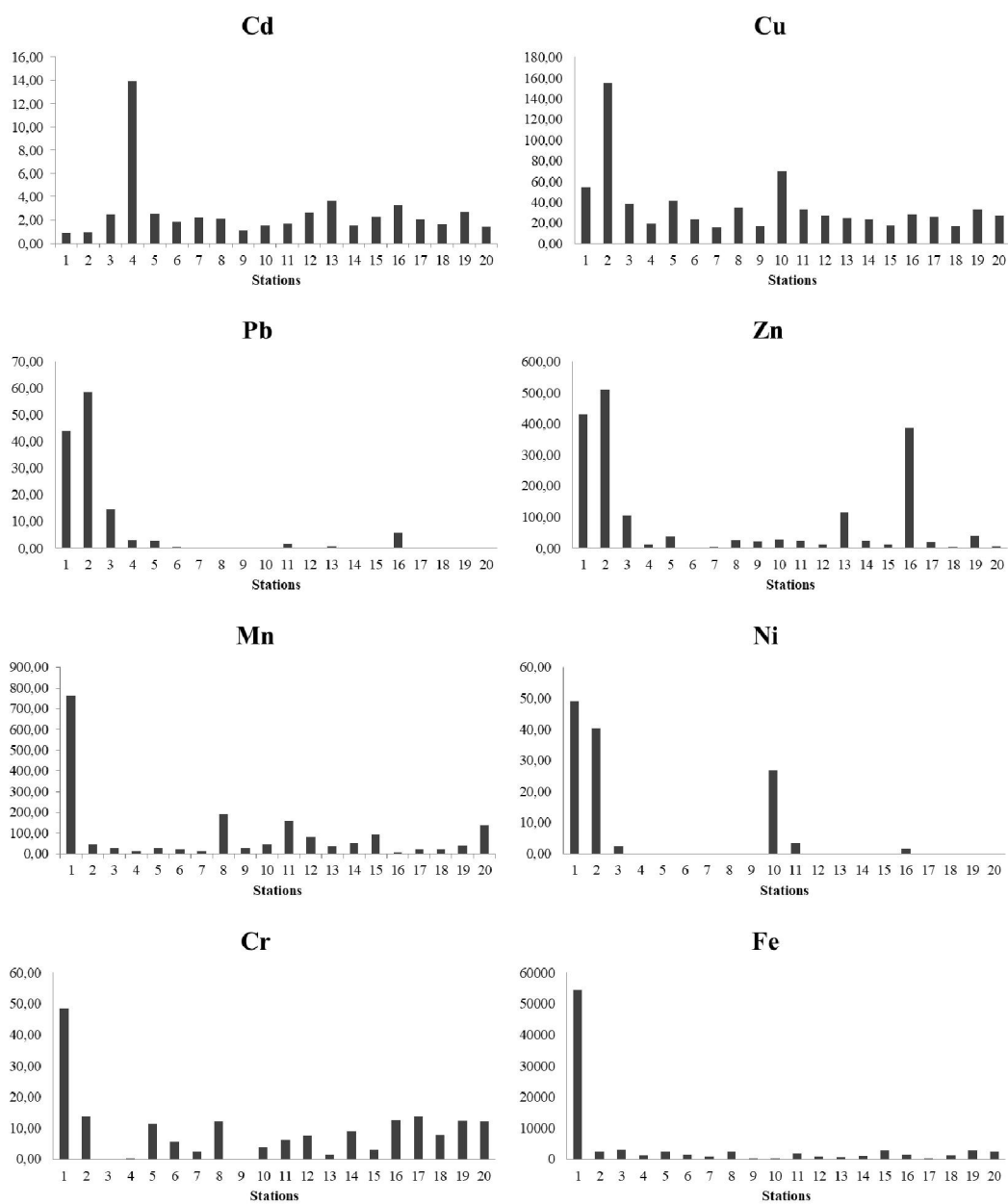


Figura 3. Distribución de la concentración de metales pesados en el MPS (µg g<sup>-1</sup> p.s.).



## Conclusiones

Este trabajo representa el primer registro de metales en la fracción particulada del Mar Argentino. Se detectaron variaciones espaciales significativas debido a la gran extensión del área que está afectada por varios factores como diferentes climas, frentes marinos (Acha *et al.*, 2004) y diferentes niveles de influencia antrópica. Las mayores concentraciones de casi todos los metales se encontraron en las estaciones próximas a centros urbanos (principalmente próximos a las ciudades de Buenos Aires, La Plata y Mar del Plata) que soportan un gran desarrollo industrial y agrícola. Además, estas estaciones están ampliamente influenciadas por las descargas del Río de la Plata y de la laguna costera Mar Chiquita.

Por otro lado, según la comparación con los valores de referencia propuestos por Gaiero *et al.* (2002) fue posible inferir que las fuentes de Cu, Zn, Pb y Ni son antropogénicas, mientras que las fuentes de Cr, Ni y Mn son naturales. Además, se detectaron algunos metales esenciales (ej., Fe, Mn, Zn y Cu) en todos los sitios muestreados, lo que indicaría que estos micronutrientes están disponibles para los productores primarios (fitoplancton). Sin embargo, también se detectaron algunos metales tóxicos (ej. Cd y Cr) en toda el área estudiada.

Consideramos que para comprender los ciclos biogeoquímicos de todo el ecosistema del Mar Argentino es necesario profundizar las investigaciones sobre metales pesados en las diferentes matrices (disuelto, MPS y sedimentos) así como también en los organismos vivos. Además, los estudios sobre el rol que cumplen algunos metales como micronutrientes y sus transferencias a lo largo de las tramas tróficas son fundamentales para evaluar la productividad de las zonas costeras y de la plataforma media.

## Bibliografía

- Acha E.M., Mianzan H.W., Guerrero R.A., Favero M., Bava J., 2004. Marine fronts at the continental shelves of austral South America: physical and ecological processes. *Journal of Marine Systems* 44: 83–105.
- Buzzi, N.S. & Marcovecchio, J.E., 2017. Heavy metal concentrations in sediments and in mussels from Argentinean coastal environments, South America. *Environmental Earth Sciences* 77:321.
- Carranza, M.M., Gille, S.T., Piola, A.R., Charo, M., and Romero, S.I., 2017. Wind modulation of upwelling at the shelf-break front off Patagonia: Observational evidence. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 122(3): 2401-2421.
- Gaiero D.M., Probst J.L., Depetris P.J., Lelyter L., Kempe S., 2002. Riverine transfer of heavy metals from Patagonia to the southwestern Atlantic Ocean. *Regional Environmental Change* 3: 51–64.
- Ley-Quinónez C., Zavala-Norzagaray A.A., Espinosa-Carreón T.L., Peckham H., Marquez-Herrera C, Campos-Villegas L., Aguirre A.A., 2011. Baseline heavy metals and metalloid values in blood of loggerhead turtles (*Caretta caretta*) from Baja California Sur, Mexico. *Marine Pollution Bulletin* 62: 1979–1983.
- Matano, R. P., and Palma, E. D., 2008. On the Upwelling of Downwelling Currents. *Journal of the Physical Oceanography* 38, 2482–2500. doi: 10.1175/2008JPO3783.1
- Morel, F.M.M., Price, N.M., 2003. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans. *Science* 300: 944–947.
- Sanders J.G., Riedle G.F., 1998. Metal accumulation and impacts in plankton. En: Langston, W.L., Bebianno, M.J. (Eds.), *Metal Metabolism in Aquatic Environment*. Chapman and Hall, London, pp. 60–76.
- Yao, Q., Wang, X., Jian, H., Chen, H., & Yu, Z., 2016. Behavior of suspended particles in the Changjiang estuary: size distribution and trace metal contamination. *Marine Pollution Bulletin*, 103(1): 159–167.