



INTERACCIÓN ENTRE LOS METALES PESADOS Y LA QUITINA PRESENTES EN EL SESTON DEL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA

INTERACTION BETWEEN HEAVY METALS AND CHITIN PRESENT IN THE SESTON OF THE BAHÍA BLANCA ESTUARY

Villagran, Diana M.¹; Fernández Severini, Melisa.D.²; Abasto, Benjamín¹; Spetter, Carla.^{1,2}. Biancalana, Florencia.¹

¹ Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-CONICET), Camino La Carrindanga Km 7,5, B8000FWB, Bahía Blanca, Pcia. de Buenos Aires, Argentina. ² Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

dvillagran@iado-conicet.gob.ar

Resumen

Se midieron las concentraciones de metales pesados y quitina en el seston del Estuario de Bahía Blanca (EBB). Se determinó la concentración de carbono orgánico particulado (COP) y material particulado en suspensión (MPS). El Cd, Cu y Zn presentaron mayores concentraciones en la fracción mayor de seston ($\geq 200 \mu\text{m}$) y Pb, Mn, Ni, Cr y Fe en la fracción menor de éste ($\leq 20 \mu\text{m}$). La mayor concentración de quitina se detectó en la fracción $\leq 20 \mu\text{m}$, junto con altos valores COP y MPS. Se detectaron diferencias entre las distintas fracciones en todos los metales pesados, COP y MPS, no así en la quitina. Correlaciones significativas se hallaron entre metales, COP y MPS, y este último con quitina. Entre los metales pesados y la quitina se halló una posible interacción, destacándose la quitina como posible agente de retención de metales pesados en el seston del EBB.

Palabras Claves: Metales traza, biopolímero, plancton, materia particulado en suspensión.

Introducción

Los metales pesados, si bien son constituyentes naturales de la corteza terrestre, son sumamente tóxicos y persistentes dado que una vez que ingresan al cuerpo de agua receptor, no se modifican fácilmente en sustancias químicas inocuas. Algunos de ellos, son considerados esenciales para el metabolismo de los organismos mientras que en exceso todos los metales pesados son tóxicos (Caussy *et al.*, 2003).

La quitina, polímero estructural constituido por β -(1-4)-poly-N-acetil d-glucosamina (NAG), es junto con la celulosa, uno de los polímeros más abundantes en la naturaleza (Montgomery *et al.*, 1990), siendo un componente importante de crustáceos, algas verdes, hongos, entre otros organismos (Gooday, 1990). Además, es un polisacárido no tóxico, biodegradable y adsorbente de contaminantes (ej. metales pesados) debido a la presencia de un grupo amino en cada monómero de glucosa. Por ello, este polímero se suele utilizar en la depuración de aguas residuales provenientes de procesos industriales tales como la fabricación de baterías, pinturas y pigmentos, curtiembres, imprentas e industria fotográfica (Anastopoulos *et al.*, 2017, Jaafarzadeh *et al.*, 2015). A su vez, la quitina es un componente del seston que proviene de procesos de producción por parte de los organismos (nano- y microplacton, y mesozooplancton) y/o que esta como compuesto refractario constituyente de la materia orgánica presente.

La interacción entre el seston (material vivo y no vivo que flota en el agua) y los metales pesados es de gran importancia, ya que las partículas que componen al seston pueden actuar como adsorbente de los metales pesados. De esta manera, el seston, y la quitina como componente de éste, actúa como nexo para la transferencia de metales pesados entre la columna de agua, los sedimentos de fondo y la cadena trófica.

El objetivo principal del presente trabajo fue determinar la concentración de algunos metales pesados (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn), quitina, carbono orgánico particulado (COP) y material particulado en suspensión (MPS) en distintas fracciones de seston del EBB. Así como también, establecer la relación entre los metales pesados, la quitina, COP y MPS.



Materiales y Métodos

Se realizaron muestreos mensuales en Puerto Cuatrerros, estación interna del EBB (30° 30' - 39° 25' S; 61° 15' - 63° 00' O), desde agosto 2014 hasta febrero 2015. Las muestras de seston fueron obtenidas mediante arrastres horizontales utilizando una red cónica de 20 µm de poro y 15,5 cm de boca, y de 60 y 200 µm de poro, y 30 cm de boca. Se tuvieron en cuenta las siguientes fracciones de seston: ≤ 20 µm (nanoplancton: bacteria y hongos), 20-200 µm (microplancton: 20-60 µm fitoplancton y 60-200 microzooplancton) y ≥ 200 µm (mesozoplancton).

Para la determinación del contenido de metales pesados en las distintas fracciones de seston las muestras se filtraron por vacío a través de una membrana de ésteres de celulosa (0,45 µm). Luego, los filtros fueron secados hasta peso constante y posteriormente pesados en balanza analítica para obtener por diferencia de pesadas el peso de cada muestra. A continuación se realizó una digestión ácida de filtros con 5 mL de HNO₃ concentrado y 1 mL de HClO₄ concentrado en baño de glicerina a 110 ± 10°C hasta obtener un extracto de aproximadamente 1 mL. Por último, las concentraciones de metales fueron determinadas utilizando un ICP-OES Optima 2100 DV Perkin Elmer.

La determinación de quitina se realizó siguiendo el método modificado de WGA-FITC (Montgomery *et al.*, 1990). Las muestras fueron filtradas por vacío, utilizando filtros de fibra de vidrio de 0,7 µm. Se determinó el MPS (mg L⁻¹) en forma gravimétrica después de secar los filtros hasta peso constante a 50°C. También, se determinó COP (mg L⁻¹) de cada fracción siguiendo el protocolo de Strickland and Parsons (1968), utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Jenway 6715.

Se realizó un ANOVA doble para cada metal pesado, quitina, COP y MPS con el objetivo de evaluar si existen efectos en la concentración de estos debido a los meses de muestreo (factor 1) y a las distintas fracciones del seston (factor 2) por separado. Previamente a la aplicación del análisis de varianzas, para cumplir con los supuestos de normalidad y homocedasticidad, se efectuaron las siguientes transformaciones: ln para el Cd, Cu, Pb, MPS y quitina y log₁₀ (x+1) para COP. También, se aplicó correlación de Spearman, en este caso por tener muchas variables con distinta naturaleza, para determinar las correlaciones entre metales pesados, quitina, COP y MPS.

Resultados

En la Tabla 1 se detallan los valores medios de las concentraciones de Cd, Cu, Pb, Zn, Mn, Ni, Cr y Fe, y en la Tabla 2 se dan los promedios de quitina, COP y MPS en seston de Puerto Cuatrerros.

Tabla 1. Las concentraciones de metales pesados (mg g⁻¹ peso seco) (valor medio ± ES) en las distintas fracciones de seston del EBB (en gris se detallan las concentraciones más altas de los metales pesados encontradas en las fracciones del seston).

Metales pesados	Mesozoplancton	Microzooplancton	Nanoplancton
Cd	0,86 ± 0,24	0,06 ± 0,01	0,28 ± 0,04
Cu	37 ± 7,07	17,75 ± 1,71	22,38 ± 2,34
Pb	5,49 ± 2,18	5,75 ± 0,54	17,84 ± 8,40
Zn	160,22 ± 58,96	48,43 ± 7,00	90,29 ± 11,70
Mn	206,70 ± 58,96	376,28 ± 36,36	553,17 ± 35,54
Ni	10,80 ± 2,01	9,69 ± 1,30	11,89 ± 0,60
Cr	6,96 ± 1,71	8,82 ± 0,72	13,12 ± 2,06
Fe	11669,97 ± 3263,68	19696,46 ± 2038,49	27827,03 ± 2819,05

Tabla 2. Las concentraciones de quitina, COP y MPS (mg L^{-1}) (valor medio \pm ES) en las distintas fracciones de seston del EBB.

Seston	Mesozooplancton	Microplancton		Nanoplancton
		(60-200 μM)	(20-60 μM)	
Quitina	$0,003 \pm 0,9 \cdot 10^{-3}$	$0,004 \pm 0,001$	$0,05 \pm 0,02$	1,91
COP	$0,006 \pm 0,004$	$0,001 \pm 0,001$	$0,003 \pm 0,002$	$3,42 \pm 0,35$
MPS	$0,04 \pm 0,03$	$0,02 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,07$	$95,35 \pm 19,99$

En la fracción mayor del seston, la que corresponde al mesozooplancton ($\geq 200 \mu\text{m}$), se detectaron las mayores concentraciones de Cd, Cu y Zn (Tabla 1). El resto de los metales presentaron concentraciones altas en la fracción menor de éste ($\leq 20 \mu\text{m}$), coincidiendo esto con las mayores concentraciones del COP y MPS, y asimismo de quitina aunque solo fue detectada en el mes de agosto de 2014 (Tabla 2). Además, según el test de ANOVA doble, se detectaron diferencias significativas entre las distintas fracciones para todos los metales ($p \leq 0,05$). La concentración de COP y MPS también presentó diferencias significativas entre fracciones ($p \leq 0,05$) no así la quitina ($p \geq 0,25$). En la Tabla 3 se expone los valores de p ($p \leq 0,05$ significativo) de las correlaciones de Spearman entre las distintas variables.

Tabla 3. Valores de p de las correlaciones de Spearman. En gris se detallan las correlaciones significativas ($p \leq 0,05$ significativo).

Rho de Spearman	Cd	Cu	Pb	Zn	Mn	Ni	Cr	Fe	COP	MPS
Cd										
Cu	0,00									
Pb	0,14	0,04								
Zn	0,00	0,00	0,09							
Mn	0,18	0,07	0,00	0,15						
Ni	0,24	0,01	0,00	0,02	0,00					
Cr	0,68	0,71	0,00	0,79	0,00	0,00				
Fe	0,36	0,05	0,00	0,29	0,00	0,02	0,00			
COP	0,13	0,63	0,02	0,45	0,03	0,76	0,08	0,04		
MPS	0,43	0,89	0,10	0,94	0,04	0,95	0,17	0,07	0,00	
Quitina	0,81	0,81	0,47	0,68	0,31	0,95	0,75	0,56	0,88	0,03

Discusión y Conclusiones

De los resultados anteriores se desprende la presencia de metales pesados en todas las fracciones de seston, siendo la fracción menor (≤ 20 y $20-60 \mu\text{m}$) la que presenta mayor concentración de Pb, Mn, Ni, y Fe. También, en esta fracción, el COP, el MPS, y la quitina presentan mayores concentraciones.

Se sabe que la contribución de quitina al COP y al MPS, en la fracción de menor de seston, se relaciona con la dinámica de partículas pequeñas provenientes de procesos tales como la muda de las cutículas y la senescencia de los organismos planctónicos además del aporte por parte de organismos como diatomeas, bacterias y hongos, lo cual en su totalidad resulta en una contribución continua de quitina al COP y al MPS (Alldredge y Gotschalk 1990; Biancalana *et al.*, 2018). En este sentido, los metales pesados previamente nombrados, y que a su vez presentan una relación estrecha entre ellos, están asociados con el material orgánico e inorgánico en suspensión dentro de los sistemas marinos (Fernandez-Severini *et al.*, 2017, 2018; Helali *et al.* 2016). Por ende, podría inferirse que por medio de procesos de adsorción los metales pesados son en parte capturados también por la quitina presente en el seston.

A su vez, las correlaciones entre metales pesados con el COP y el MPS, y este último con la quitina nos indican que hay una interacción entre éstos y que quizás tengan una dinámica similar controlada por factores ambientales (vientos, mareas, etc) y biológicos (patrón estacional y abundancia del plancton), ya observado por separado en este sistema (Biancalana *et al.*, 2018; Fernandez-Severini *et al.*, 2017).

En relación con la fracción mayor del seston, que corresponde al mesozooplancton constituido mayormente por copépodos (ej: *Acartia tonsa* y *Eurytemora americana*), fuentes de quitina en el EBB (Biancalana *et al.*, 2018), las mayores concentraciones de Cd, Cr y Zn halladas estarían



indicando procesos de acumulación de éstos dada por la absorción en fase disuelta o por la ingesta de material orgánico e inorgánico en suspensión (COP y MPS) (Reinfelder y Fisher 1991; Wang y Fisher 1998). Otro proceso que estaría interactuando es la adsorción en superficie, por lo cual el biopolímero quitina es utilizado en procesos de extracción de metales pesados en soluciones acuosas. (Jaafarzadeh *et al.*, 2017).

Conclusión

A partir de este estudio preliminar es posible destacar la importancia de la quitina en el seston del EBB, como posible agente de retención y transporte de metales pesados, siendo ambos componentes los constituyentes mayores de la fracción menor del seston de dicho sistema. De esta manera se evidencia la posible capacidad de adsorción de metales pesados por este polímero en sistemas acuáticos. Además, y considerando la fracción mayor del seston, se propone la realización de estudios futuros sobre la utilización de quitina producida por parte de los organismos mayoritarios-copépodos como posible agente de retención de metales en tratamientos de aguas residuales e industriales.

Bibliografía

- Allredge, A.L. y Gotschalk, C.C.**, 1990. The relative contribution of marine snow of different origins to biological processes in coastal waters. *Continental Shelf Research*. 10:41-58.
- Anastopoulos, I., Bhatnagar, A., Bikiaris, D.N. y Kyzas, G.**, 2017. Chitin Adsorbents for Toxic Metals: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*. 18(114):1-11.
- Biancalana, F., Fernandez-Severini, M.D, Villagran, D.M., Berasategui, A.A, Tartara, M.T., Spetter, C.V., Guinder, V., Marcovecchio, J.E., Lara, R.J.**, 2018. Assessment of chitin variation in seston of a temperate estuary (Bahía Blanca, Argentina). *Environmental Earth Sciences*. 78(4): 1-14.
- Caussy, D., Gochfeld, M., Gurzau, E., Neagu, C. y Ruedel, H.**, 2003. Lessons from case studies of metals: Investigating exposure, bioavailability, and risk. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 56: 45-51.
- Fernández Severini, M.D., Villagran, D.M., Biancalana, F., Berasategui, A.A., Spetter, C.V., Tartara, M.N., Menéndez, M.C., Guinder, V.A. y Marcovecchio, J.E.**, 2017. Heavy Metal Concentrations Found in Seston and Microplankton from an Impacted Temperate Shallow Estuary along the Southwestern Atlantic Ocean. *Journal of Coastal Research*. 33(5): 1196-1209.
- Fernández Severini, M.D., Carbone, M.E., Villagran, D.M. y Marcovecchio, J.E.**, 2018. Toxic metals in a highly urbanized industry-impacted estuary (Bahía Blanca Estuary, Argentina): spatio-temporal analysis based on GIS. *Environmental Earth Sciences*. 77(393): 1-19.
- Gooday, G.W.**, 1990. The ecology of chitin degradation. *Advances in Microbial Ecology*. 11:387-430.
- Helali, M.A., Oueslati, W., Zaaboub, N., Added, A. y Aleya, L.**, 2016. Chemical speciation of Fe, Mn, Pb, Zn, Cd, Cu, Co, Ni and Cr in the suspended particulate matter off the Mejerda River Delta (Gulf of Tunis, Tunisia). *Journal of African Earth Sciences*. 118:35-44.
- Jaafarzadeh, N., Mengelizadeh, N., Takdastan, A., Farsani, M.H., Niknam, N., Aalipour, M., Hadei, M. u Bahrami, P.**, 2015. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto chitin. *International Journal of Environmental Health Engineering*. 4, 1: 1-8.
- Montgomery, M.T., Welschmeyer, N.A. y Kirchman, D.L.** 1990. Simple assay for chitin: application to sediment trap samples from the subarctic Pacific. *Marine Ecology Progress Series*. 64(3):301-308.
- Reinfelder, J.R. and Fisher, N.S.**, 1991. The assimilation of elements ingested by marine copepods. *Science*. 251:794-796.
- Strickland, J.D.H. y Parsons, T.R.**, 1968. *A Practical Handbook of Seawater Analysis*. Ottawa: Bulletin Fisheries Research Board of Canadá, Bulletin 167, 311p.
- Wang, W.X. y Fisher, N.S.**, 1999. Delineating metal accumulation pathways for marine invertebrates. *Science of the Total Environment*. 237(238): 459-472.