

Metales pesados en organismos marinos de la zona costera de la Patagonia argentina continental

Heavy metals in marine organisms from the coastal zone of Continental Argentine Patagonia

Mónica N. Gil¹, Américo Torres¹, Miguel Harvey² y José Luis Esteves¹

¹Centro Nacional Patagónico (CENPAT - CONICET). Boulevard Brown 3000. (9120) Puerto Madryn. Chubut. Argentina

²Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco. J. A. Roca 117 P1 (9100) Trelew. Chubut. Argentina

monicagil@cenpat.edu.ar

Abstract.- Hg, Cd, Pb, Cu and Zn were analyzed in mollusks, crustaceans (soft tissue - $\mu\text{g/g}$ dry weight), seabirds and marine mammals (kidney, liver and muscle - $\mu\text{g/g}$ wet weight), from Patagonian coast of Argentina. Levels of Hg were undetected or very low. Higher than allowable Cd levels for human consumption were recorded in some mollusks (up to $6.75 \mu\text{g/g}$), even though its origin would be mainly natural. Pb concentrations in crustaceans from San Antonio bay ($10.00 - 13.20 \mu\text{g/g}$) were related to an old mining activity. Contents of Cu and Zn were in most cases within the ranges reported in the literature.

Key words: trace elements, mollusks, crustaceans, seabirds, marine mammals

Resumen.- Se analizaron los contenidos de Hg, Cd, Pb, Cu y Zn en moluscos, crustáceos (tejido blando - $\mu\text{g/g}$ peso seco), aves y mamíferos marinos (riñón, hígado y músculo - $\mu\text{g/g}$ peso húmedo), procedentes de la zona costera de Patagonia argentina. Los niveles de Hg fueron no detectables o muy bajos. Se encontraron niveles de Cd más elevados que los permitidos para consumo humano en algunos moluscos (hasta $6,75 \mu\text{g/g}$), aunque su origen sería fundamentalmente natural. Las concentraciones de Pb en crustáceos de la Bahía San Antonio ($10,00 - 13,20 \mu\text{g/g}$) fueron relacionadas con una antigua actividad minera. Los contenidos de Cu y Zn estuvieron en la mayoría de los casos, dentro del rango informado en la literatura.

Palabras clave: elementos traza, moluscos, crustáceos, aves marinas, mamíferos marinos

Introducción

La zona costera de la Patagonia Argentina continental cuenta con aproximadamente 3000 km de costa. Su población se distribuye en 13 ciudades, cuyos números de habitantes varían entre ~1000 (Bahía Camarones) y ~140000 (Comodoro Rivadavia). La región se encuentra en pleno desarrollo y presenta una alta diversidad biológica que sustenta la mayor parte del turismo. Los principales problemas ambientales se asocian con la descarga de efluentes urbanos e industriales y con la extracción y transporte de petróleo crudo. Las actividades mineras capaces de liberar metales son escasas, siendo la única excepción el depósito de ganga de una antigua mina en la bahía San Antonio (Gil *et al.* 1999).

La mayor parte de la literatura relacionada con los niveles de metales pesados en estas costas, hace referencia a los sedimentos y al material suspendido (Harvey & Gil 1988, Gil *et al.* 1989, 1999, Giarratano *et al.* 2002), mientras que la información disponible en organismos es escasa (Gil *et al.* 1988, Pérez *et al.* 2005, Vázquez 2005).

El objetivo del presente trabajo es aportar datos de base sobre los niveles de Hg, Cd, Pb, Cu y Zn en moluscos, crustáceos, aves y mamíferos marinos recolectados entre los años 1994 y 1995 a lo largo de 10 sitios de la línea costera (Fig. 1).

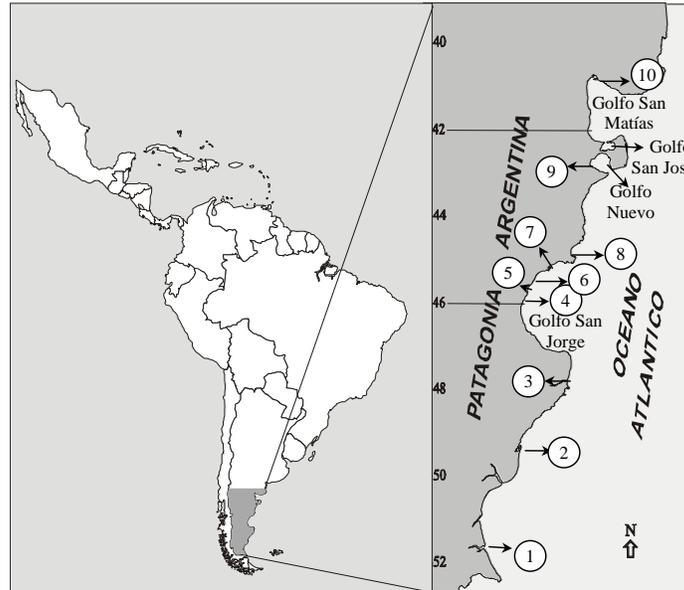


Figura 1

Sitios de muestreo. 1. Punta Loyola, 2. San Julián, 3. Puerto Deseado, 4. Rada Tilly, 5. Comodoro Rivadavia, 6. Caleta Córdova, 7. Faro Aristizábal, 8. Bahía Camarones, 9. Puerto Madryn, 10. Bahía San Antonio

Sampling sites: 1. Punta Loyola, 2. San Julián, 3. Puerto Deseado, 4. Rada Tilly, 5. Comodoro Rivadavia, 6. Caleta Córdova, 7. Faro Aristizábal, 8. Bahía Camarones, 9. Puerto Madryn, 10. Bahía San Antonio

La selección de moluscos como organismos centinelas, responde a su reconocida capacidad como bioindicadores de contaminación por metales; en particular el género *Mytilus*, ha sido ampliamente utilizado en programas internacionales de contaminación (Chase *et al.* 2001, Green & Knutzen 2003, Andral *et al.* 2004, Camus *et al.* 2004). En la bahía San Antonio se optó por muestrear los cangrejales, dada su amplia distribución en el sistema y su rol fundamental en la oxigenación de los sedimentos impactados por la ciudad homónima (Esteves *et al.* 1996). En cuanto a las aves y mamíferos marinos, la importancia del análisis de contaminantes en sus tejidos, radica fundamentalmente en su ubicación como predadores tope.

Materiales y métodos

Los moluscos y crustáceos se recolectaron manualmente en la zona intermareal y se almacenaron a -20°C hasta su análisis. Se recolectaron mejillones (*Mytilus edulis*) (estaciones 1, 2, 4, 5 y 6; tallas entre 37,9 y 50,8 mm), cholgas (*Aulacomya atra*) (estaciones 7, 8 y 9; tallas entre 37,4 y 111 mm), lapas (*Patinigera* sp.) (estación 5;

tallas entre 16,0 y 40,0 mm) y cangrejos (*Chasmagnatus granulata*) (estación 10; aproximadamente 30 mm de ancho de cefalotórax). Cada sitio se muestreó una única vez: los moluscos entre marzo y mayo de 1994 y los crustáceos en noviembre de 1995, durante época de intermuda. Los bivalvos se separaron en dos tallas cuando fue posible y en ningún caso se realizó diferenciación de sexos. Previo lavado con agua bidestilada, las partes blandas de los individuos de la misma especie y del mismo sitio, se homogeneizaron para formar muestras compuestas, conteniendo entre 13 y 154 organismos cada una en el caso de los moluscos y 40 en el caso de los crustáceos. Para tal fin se emplearon espátulas plásticas y homogeneizador de vaso plástico y cuchilla de acero inoxidable.

Las muestras de aves y mamíferos marinos se obtuvieron sólo a partir de individuos encontrados en las playas a pocas horas de haber muerto o capturados accidentalmente durante las operaciones de pesca. Se disectaron los tejidos hepático, renal y muscular y se almacenaron a -20°C . Los análisis se hicieron sobre muestras individuales.

Tabla 1a**Calidad de los datos: límites de detección, coeficientes de variación y porcentajes de recuperación (método analítico de adición de estándares)**

Data quality: detection limits, variation coefficients and recovery percentages (addition standard method)

Invertebrados (Animal completo, tejido blando)	Hg	Cd	Pb	Cu	Zn
Media (µg/gps)	0,05	1,17	0,88	1,61	24,8
Cantidad de datos (n)	4	11	8	12	11
Desviación estándar	0,0007	0,025	0,093	0,13	0,37
Coeficiente de variación (%)	1,5	2,2	10,6	8,1	1,5
Límite de Detección	0,03	0,08	0,28	0,39	1,1
Recuperación (%) (adición de estándares)	100	93	120	118	106
Aves y mamíferos (Tejido hepático)	Hg#	Cd	Pb	Cu	Zn
Media (µg/gph)	0,05	6,06	Nd	4,68	33,1
Cantidad de datos (n)	4	10	10	10	10
Desviación estándar	0,0007	0,066	-	0,218	0,39
Coeficiente de variación (%)	1,5	1,1	-	4,7	1,2
Límite de Detección en:					
aves (µg/gph)	0,04	0,2	1,25-2,00*	0,65	1,2
mamíferos (µg/gph)	0,04	0,04	0,13	0,65	1,2
Recuperación (%) (adición de estándares)	100	96	106	94	94
Aves y mamíferos (Tejido renal)	Hg#	Cd	Pb	Cu	Zn
Media (µg/gph)	0,05	28	9,3	4,4	38
Cantidad de datos (n)	4	13	6	13	12
Desviación estándar	0,0007	2,4	0,82	0,63	3,6
Coeficiente de variación (%)	1,5	8,5	8,9	14,2	9,7
Límite de Detección en:					
aves (µg/gph)	0,04	7	0,45-5*	1,9	11
mamíferos (µg/gph)	0,04	0,04	0,12	1,9	11
Recuperación (%) (adición de estándares)	100	99	93	93	145

Estadísticos obtenidos a partir de muestras fortificadas.

* Variable de acuerdo a la cantidad disponible de muestra.

Para la determinación de Cd, Pb, Zn y Cu, entre 2 y 10 g de tejido húmedo se secaron lentamente en plancha calefactora, con posterior calcinación en mufla (400°C) hasta mineralización total; en caso de no alcanzar cenizas blancas, se repitió el proceso previo agregado de ácido nítrico concentrado (Boletín Oficial del Estado, España, 1991); la medición se realizó por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA), empleando llama de aire-acetileno. Para el análisis de Hg, 5 g de tejido húmedo más 40 mg de pentóxido de vanadio, se trataron con ácido nítrico concentrado a 140°C; la digestión se completó a la misma temperatura, después de agregar ácido sulfúrico concentrado (Boletín Oficial del Estado, España, 1991); se midió por EAA, empleando la técnica de vapor frío.

Los resultados se expresan sobre base húmeda (µg/gph) o seca (µg/gps), según se indica en cada caso. La calidad de los datos se indica en función de los límites de detección, coeficientes de variación,

porcentajes de recuperación (método analítico de adición de estándares) y análisis de material de referencia certificado (NIST) (Tablas 1 a y b).

Tabla 1b**Análisis de material de referencia certificado (NIST-Material Estándar de Referencia 1566a-Tejido de ostra)**

Analysis of certificate reference material (NIST-Standard Reference Material 1566a-Oyster tissue)

Metal	Valor certificado (µg/gps)	Valor encontrado (n=3) (µg/gps)
Hg	0,0642 ± 0,0067	< 0,05
Cd	4,15 ± 0,38	4,36 ± 0,64
Pb	0,371 ± 0,014	0,585 ± 0,055
Cu	66,3 ± 4,3	69,1 ± 5,03
Zn	830 ± 57	993 ± 182

Resultados y discusión

Las Tablas 2 a 4 muestran las concentraciones de metales medidas en invertebrados, aves y mamíferos marinos respectivamente.

Moluscos (Tabla 2a)

Al igual que en los sedimentos estudiados en las mismas zonas y en la misma época (Gil *et al.* 1999), el Hg no fue detectado en ninguna de las muestras analizadas.

El Cd presentó concentraciones entre 1,12 y 6,74 $\mu\text{g/gps}$ (0,22 y 1,15 $\mu\text{g/gph}$), aún cuando no fuera detectado en los sedimentos (Gil *et al.* 1999). En estudios realizados en la década del '80 en los golfos Nuevo y San José, ya se habían registrado niveles de Cd de hasta 7 $\mu\text{g/gps}$ en *Aulacomya ater* y de hasta 13 $\mu\text{g/gps}$ en *Chlamys tehuelcha*, aunque no detectables en sedimentos (Gil *et al.* 1988, Harvey & Gil 1988). Este tipo de relación entre ambos sustratos ha sido citado por otros autores (Berrow 1991) y estaría relacionada con una mayor solubilidad de este elemento en sistemas oxidados, respecto de los otros metales. Bajo condiciones aeróbicas, el Cd es un débil competidor en la adsorción sobre oxihidróxidos metálicos (Bewers *et*

al. 1987) y por lo tanto es factible que predominen las formas disueltas, con mayor disponibilidad para la biota. Considerando que no existen fuentes industriales o minerales de Cd en las proximidades de los lugares de procedencia de los moluscos analizados, podría suponerse que su origen es natural. La Comunidad Económica Europea (CEE) (2001) ha fijado el contenido máximo en moluscos bivalvos para consumo humano en 1 $\mu\text{g/gph}$, en consecuencia, deberían profundizarse los estudios acerca del ciclo biogeoquímico de este elemento en la región.

Las concentraciones de Pb variaron entre 1,64 y 8,07 $\mu\text{g/gps}$ (0,41 y 1,17 $\mu\text{g/gph}$), con los valores más elevados en las muestras recolectadas en la estación 5, donde se asienta Comodoro Rivadavia, la ciudad con el mayor número de habitantes y la mayor actividad petroquímica. En sedimentos (sin considerar la bahía San Antonio), se han reportado valores de hasta ~30 $\mu\text{g/gps}$ frente a Comodoro Rivadavia y a Puerto Madryn (Gil *et al.* 1999), mostrando por lo tanto un bajo índice de acumulación organismo/sedimento (<1). En general, los niveles medidos pueden considerarse típicos de zonas de bajo impacto

Tabla 2a

Concentraciones de metales pesados en moluscos ($\mu\text{g/gps}$) (n: número de individuos en la muestra compuesta)

Heavy metal concentrations in mollusks ($\mu\text{g/g dw}$) (n: number of individuals in the composite sample)

Especie	Sitio de muestreo	n	Intervalo de talla (mm)	Talla media (mm)	Peso medio (g)	Humedad (%)	Hg	Cd	Pb	Cu	Zn
<i>Mytilus edulis</i>	1	63	31,5-48,5	42	2,23	79,6	nd	1,74	2,89	6,75	52,59
		48	45,4-63,8	50,8	3,5	79,4	nd	1,12	2,18	6,33	48,51
	2	21	38,5-44,9	42,3	2,46	80,3	nd	2,77	3,17	7,46	74,37
		91	44,1-58,2	49,5	3,09	82,5	nd	3,89	4,43	9	67,71
	4	101	29,0-56,2	40,9	0,84	70,8	nd	2,48	1,82	4,37	99,7
	5	154	29,4-49,4	37,9	0,96	85,5	nd	1,62	8,07	9	214,14
<i>Patinigera sp.</i>	6	50	42,7-56,8	47,2	2,23	85	nd	1,47	7,57	6,9	214,33
		109	31,3-58,0	42,5	1,38	88,5	nd	2,17	7,26	10,52	210,43
<i>Aulacomya atra</i>	5	64	16,0-40,0	30,5	3,08	86,8	nd	3,33	6,17	13,03	73,86
<i>Aulacomya atra</i>	7	25	37,4-57,0	44,4	1,22	79,2	nd	2,36	5,24	13,46	119,23
		17	45,4-65,0	69,2	6,45	83	nd	6,74	6,85	9,18	144,41
	58	63,5-78,4	57	3,98	80,7	nd	5,93	4,33	7,72	113,47	
	9	13	76,9-111	97,5	15,78	75,3	nd	4,43	1,64	10,61	91,3

antrópico (Clark 1992, Chase *et al.* 2001) y no exceden el máximo permitido para consumo humano (1,5 µg/gph) según las reglamentaciones de la CEE (2002).

Los contenidos de los metales esenciales (Cu y Zn) se encontraron respectivamente en los rangos 4,37 – 13,46 µg/gps (1,04 – 2,80 µg/gph) y 48,51 – 214,33 µg/gps (9,75 – 32,15 µg/gph), siendo del mismo orden de magnitud que los medidos en el año 1988 en moluscos de los Golfos San José y Nuevo (Gil *et al.* 1988) y comparables con aquellos de zonas no contaminadas (Pastor *et al.* 1994; Shulkin & Kavun 1995, Green & Knutzen 2003). Los valores más elevados de ambos metales se midieron en mitílicos del golfo San Jorge, en particular el Zn, con el máximo en Comodoro Rivadavia (estación 5).

Los niveles previamente reportados en sedimentos (Gil *et al.* 1999) variaron entre 2,4 y 20,1 µg/gps para Cu y entre 68 y 160 µg/gps para Zn. A diferencia del Pb, las relaciones de concentración organismo/sedimento resultaron superiores a 1 en la mayoría de los casos, lo cual es esperable, por ser estos elementos micronutrientes esenciales para los seres vivos.

Crustáceos (*Chasmagnatus granulata*), Bahía San Antonio (Tabla 2b)

Los resultados obtenidos sobre 6 muestras compuestas por 40 individuos cada una (talla aproximada: 30 mm de ancho de cefalotórax) variaron en los siguientes rangos: Pb: 10,00 – 13,20 µg/gps (2,50-3,30 µg/gph), Cu: 85,60 – 101,82 µg/gps (20,50-22,40 µg/gph), Zn: 68,00 – 86,36 µg/gps (17,00-21,00 µg/gph). Cd y Hg no fueron

detectados. Solo en el caso del Pb se encontraron diferencias significativas entre los dos sectores muestreados (dentro y fuera del canal del puerto), con los valores más elevados en el primero. Los crustáceos decápodos tienen una alta capacidad para regular la concentración de elementos esenciales, pudiendo presentar concentraciones más elevadas de Cu que otros organismos por el diferente metabolismo de la hemocianina. Por otro lado en cambio, pueden acumular metales tóxicos como Cd, Hg y Pb, si se encuentran expuestos a elevados niveles ambientales. Los resultados de concentración de Pb obtenidos en este estudio resultan más altos que los normalmente reportados en la bibliografía para crustáceos (los que en general son no detectables y difícilmente alcanzan la unidad -Fragoso & Páez-Osuna 1996, Bryan 1976); además, superan en más de 6 veces el límite máximo para consumo humano, que es de 0,5 µg/gph según la CEE (2001). En individuos de la misma especie procedentes del estuario de Bahía Blanca (Argentina), en una zona con alto impacto urbano, industrial y portuario, Ferrer (2001) reportó valores de Cu entre 113,49 y 157,66 µg/gps, de Zn entre 53,28 y 74,48 µg/gps, y de Cd entre no detectables y 1,81 µg/gps, pero no encontró concentraciones detectables de Pb. El contenido de este metal en *Chasmagnatus granulata* de la Bahía San Antonio, estaría asociado a la elevada contaminación que, en la misma época, fuera registrada en los sedimentos (hasta 10.000 µg/gps dentro del canal del puerto y entre 50 y 400 µg/gps fuera del canal del puerto) (Gil *et al.* 1999). Datos más recientes obtenidos por Vázquez (2005) muestran que la fuente de contaminación aún existe.

Tabla 2b

Concentraciones (µg/gps) de metales pesados en el cangrejo *Chasmagnatus granulata* procedente de la bahía San Antonio

Heavy metal concentrations (µg/gdw) in the crab *Chasmagnatus granulata* from San Antonio Bay

Sitio de muestreo	Muestra* Nº	Humedad (%)	Hg	Cd	Pb	Cu	Zn
10 (dentro del canal del puerto)	1	79	nd	nd	11,90	97,62	80,95
	2	79	nd	nd	12,38	97,62	80,95
	3	75	nd	nd	13,20	87,60	68,00
10 (fuera del canal del puerto)	4	78	nd	nd	11,36	101,82	86,36
	5	75	nd	nd	10,00	85,60	80,00
	6	75	nd	nd	10,00	87,60	84,00

*Cada una de las 6 muestras se compone de 40 individuos (talla: ~30 mm de ancho de cefalotórax), cuyos tejidos húmedos fueron homogeneizados para formar una muestra compuesta

Aves marinas (Tabla 3)

Las concentraciones de Hg en los tres tejidos analizados variaron entre 0,10 y 2,19 µg/gph (con los valores más elevados en hígado) y se corresponden con los valores reportados en la bibliografía como bajos (Lock *et al.* 1992). En general las concentraciones de este metal en aves son muy variables entre especies. Su relación con la dieta no es tan directa como sucede con los mamíferos (Muirhead & Furness 1988) y las diferentes capacidades para eliminar Hg a través de las plumas,

limita la posibilidad de realizar comparaciones (Lock *et al.* 1992).

Respecto del Cd, en todos los casos se observaron concentraciones mayores en riñón (0,40-491,00 µg/gph) que en hígado (0,30-101,00 µg/gph) y músculo (0,10-3,31 µg/gph), como ha sido observado por otros autores (Lock *et al.* 1992). En general, el patrón de distribución riñón > hígado, es relacionado

Tabla 3

Intervalos de concentraciones de metales pesados en aves marinas (µg/gph). Entre paréntesis número de muestras disponibles de cada tejido. (H: hígado, R: riñón, M: músculo)

Ranges of heavy metal concentrations in seabirds (µg/gph). In brackets available number of tissue samples. (H: liver, R: kidney, M: muscle)

Especie*	Hg			Cd			Pb			Cu			Zn		
	H	R	M	H	R	M	H	R	M	H	R	M	H	R	M
a	0,47 2,19 (13)	0,29 0,43 (3)	0,36 0,56 (5)	2,83 33,50 (13)	18,50 93,60 (13)	0,14 3,31 (16)	nd 5,55 (9)	0,45 2,00 (8)	0,36 1,63 (15)	3,19 11,00 (13)	2,24 12,30 (13)	1,49 4,78 (14)	25,80 171,00 (13)	36,90 125,00 (13)	0,52 1,31 (16)
b	0,30 1,23 (7)	- - (7)	- - (7)	1,02 101,00 (6)	10,2 491,00 (7)	0,22 2,47 (7)	- - (7)	- - (7)	0,53 0,86 (6)	3,65 8,47 (7)	4,34 10,20 (7)	2,19 4,87 (7)	39,70 104,00 (7)	40,90 54,90 (7)	0,62 0,83 (7)
c	0,20 0,40 (2)	- - (2)	- - (2)	2,20 4,20 (2)	23,00 24,00 (2)	0,20 0,20 (2)	0,70 3,50 (2)	nd 2,40 (2)	0,90 1,10 (2)	6,20 6,30 (2)	5,00 5,10 (2)	2,90 3,30 (2)	44,00 49,00 (2)	64,00 65,00 (2)	0,30 0,30 (2)
d	1,00	-	-	1,60	2,40	0,10	-	-	0,90	14,70	4,20	2,20	29,60	33,30	0,50
e	0,90	-	-	1,70	-	0,10	-	-	1,30	6,30	4,10	5,30	50,10	24,20	1,00
f	-	-	-	1,10	4,40	-	3,60	2,20	-	6,10	9,30	-	-	63,00	-
g	1,60	-	-	0,30	1,00	-	2,60	2,40	-	5,80	3,90	-	72,50	43,50	-
h	0,90	-	-	3,90	31,00	0,20	nd	nd	0,80	3,30	3,90	2,80	30,60	35,00	0,50
i	0,10	-	-	0,30	0,40	-	1,50	1,80	0,10	nd	4,90	-	110,50	70,00	-
j	-	-	-	22,00	-	-	4,90	2,10	-	23,80	-	-	127,00	-	-

*Especie. Número de individuos (Procedencia: se indican los sitios próximos al lugar de encuentro).

a: Pingüino de Magallanes (*Spheniscus magellanicus*). N = 16 (sitios 4 a 7)

b: Gaviota cocinera (*Larus dominicanus*). N = 6 (sitio 3), N = 1 (sitio 9)

c: Pardela oscura (*Puffinus griseus*). N = 2 (sitios 4 a 7)

d: Cormorán imperial (*Phalacrocorax atriceps*). N = 1 (sitios 4 a 7)

e: Cormorán gris (*Phalacrocorax gaimardi*). N = 1 (sitio 3)

f: Macá plateado (*Podiceps occipitales*). N = 1 (sitio 9)

g: Huala o Macá grande (*Podiceps major*). N = 1 (sitio 9)

h: Albatros ceja negra (*Diomedea melancoryphus*). N = 1 (sitio 9)

i: Cisne cuello negro (*Cygnus melancoryphus*). N = 1 (sitio 9)

j: Gaviotín (*Sterna* sp). N = 1 (sitio 9)

con una exposición crónica a bajos niveles del metal (Scheuhammer 1987). Para cada tejido, el Cd fue el metal que mostró la mayor variabilidad entre muestras. Los valores más altos se midieron en gaviotas cocineras (*Larus dominicanus*), probablemente asociados a sus hábitos alimenticios (omnívoro, en particular invertebrados, peces, basura). Muirhead & Furness (1988) han medido entre 13 y 148 µg/gph en riñón y entre 1 y 40 µg/gph en hígado de distintas especies de aves en Gough Island, lejos de áreas industriales y urbana; los mismos autores calificaron estos valores muy elevados, aún suponiendo un origen natural y una adaptación por parte de las aves.

En cuanto al Pb, los rangos de concentraciones para cada tejido fueron: nd - 5,55 µg/gph en hígado, nd - 2,40 µg/gph en riñón y 0,10 - 1,63 µg/gph en músculo y en general pueden considerarse habituales en zonas portuarias y urbanizadas (Lock *et al.* 1992).

Las concentraciones de Cu fueron más elevadas en hígado y riñón que en músculo (hígado: nd - 23,80 µg/gph, riñón: 2,24 - 12,30 µg/gph, músculo: µg/gph 1,49 - 5,30 µg/gph). El mismo patrón se observó para Zn, aunque con diferencias más marcadas (hígado: 25,80 - 171,00 µg/gph, riñón: 24,20 - 125,00 µg/gph, músculo: 0,30 - 1,31 µg/gph). Todos ellos se encuentran dentro del rango informado por otros autores en gran variedad de especies (Lock *et al.* 1992).

Mamíferos marinos (Tabla 4)

Se registraron concentraciones de Hg más bajas en los tejidos de juvenil de ballena (nd - 0,04 µg/gph) que en aquellos de los mamíferos adultos (0,15 - 13,00 µg/gph), con los máximos en hígado. Las diferencias entre organismos son atribuibles a la edad y a las diferentes dietas (leche materna en el primer caso y enriquecida en peces en el segundo), tal como ha sido reportado en la bibliografía (Bryan, 1976, Marcovecchio *et al.* 1990). A diferencia de otros metales, existe evidencia tanto para Hg como para Cd, sobre su biomagnificación a través de la cadena trófica.

En general, los niveles obtenidos fueron bajos si se los compara con aquellos encontrados en otros sitios. En la costa de Mar del Plata (Argentina) por ejemplo, se midieron 86 µg/gph en hígado de delfín nariz de botella (*Tursiops geophysus*) y 11,7 µg/gph en cachalote pigmeo (*Kogia breviceps*) (Marcovecchio *et al.* 1990); Law *et al.* (1991) han informado valores de hasta 430 µg/gph en las costas de las Islas Británicas, para zonas fuertemente contaminadas, y valores inferiores a 2,8 µg/gph en áreas no contaminadas. Bustamante *et al.* (2003) midieron hasta 1452 µg/gps en el hígado de dos especies de ballenas (*Kogia breviceps* y *Globicephala macrorhynchus*) simultáneamente con altas concentraciones de Selenio, sugiriendo la existencia de mecanismos de detoxificación por formación de seleniuros (Clark 1992, Caurant *et al.* 1996).

Tabla 4

Concentraciones de metales pesados en mamíferos marinos (µg/gph)

Heavy metal concentrations in marine mammals (µg/gph).

Especie	Sitio de muestreo*	Hg			Cd			Pb			Cu			Zn		
		H	R	M	H	R	M	H	R	M	H	R	M	H	R	M
Ballenato ¹ (<i>Eubalaena australis</i>)	9	nd	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,13	0,12	0,13	18,60	5,70	2,60	-	54,00	83,00
Tonina Overa ² (<i>Cephalorhynchus commersonii</i>)	4 a 7	13,00	0,22	0,40	105,00	122,00	4,04	0,17	0,22	0,21	16,00	10,70	3,70	80,50	108,00	79,00
Delfín Oscuro ² (<i>Lagenorhynchus obscurus</i>)	4 a 7	9,70	0,35	0,60	30,50	113,00	0,29	0,21	0,20	0,19	10,60	7,10	4,20	82,50	77,00	27,00
Lobo Marino de un pelo ³ (<i>Otaria flavescens</i>)	10	3,00	0,15	-	0,76	1,19	-	0,19	0,13	-	70,20	28,70	-	119,00	106,00	-

* se indican los sitios próximos al lugar de encuentro o captura accidental

¹ edad: < 3 meses. Encontrado muerto en la playa

² adultos. Capturados accidentalmente en redes de pesca. Hábitos costeros

³ edad: ~ 1 año. Encontrado muerto en la playa. Hábitos costeros

La distribución de Cd en los tejidos fue: riñón > hígado > músculo, coincidente con lo reportado por

otros autores para diferentes especies (Marcovecchio *et al.* 1994). Al igual que para Hg, las concentraciones más

bajas se midieron en el ballenato (0,04 µg/gph) siguiendo en orden el lobo marino (0,76 -1,19 µg/gph), el delfín oscuro (0,29 – 113,00 µg/gph) y la tonina overa (4,04 – 122,00 µg/gph). Estos valores son del mismo orden que los reportados en las costas de Mar del Plata en lobos marinos de dos pelos (*Arctocephalus australis*) (Gerpe *et al.* 1990).

Algunos autores han relacionado disfunción renal con concentraciones de Cd en hígado mayores que 20 µg/gph (Honda *et al.* 1985, Fujise *et al.* 1988), mientras que Eisler (1985) considera que niveles de Cd superiores a 10 µg/gph en hígado o riñón de vertebrados, indicaría posible contaminación por este elemento. Otros autores en cambio, han relacionado niveles elevados de ~ 400 µg/gph en hígado o riñón de algunas especies, con dietas ricas en calamares (reconocidos bioacumuladores de Cd) (Marchovecchio *et al.* 1990). Bustamante *et al.* (2003) han sugerido una alta eficiencia en los mecanismos de detoxificación de las especies capaces de soportar tan altas concentraciones.

Las concentraciones de Pb variaron entre 0,12 y 0,22 µg/gph (Tabla 4), y se corresponden con las medidas por otros autores en mamíferos provenientes de áreas con baja contaminación (Law *et al.* 1991; Méndez *et al.* 2002). En general, los predadores de los niveles tróficos más altos tienen bajos contenidos de este elemento (Kendler 1993).

Se midieron concentraciones de Cu entre 4,20 y 70,20 µg/gph y de Zn entre 27,00 y 119,00 µg/gph. Según la bibliografía, los patrones de distribución de estos elementos, muestran las mayores concentraciones en el tejido hepático (Méndez *et al.* 2002). La misma observación puede realizarse en este estudio para el Cu, aunque las tendencias para Zn no son tan claras. Al menos en dos individuos, los valores más elevados de este elemento se midieron en riñón, en coincidencia con valores altos de Cd. Al respecto se sabe que Cd y Zn suelen estar asociados, ya que la síntesis de metalotioneínas en el riñón inducida por altos niveles de Cd, conduce a una mayor acumulación de Zn en el mismo tejido (Muirhead & Furness 1988).

Las concentraciones más elevadas de Zn y Cu (119,00 µg/gph y 70,00 µg/gph respectivamente) se registraron en el hígado del lobo marino proveniente de la bahía San Antonio, donde los sedimentos se encuentran enriquecidos en estos elementos (Gil *et al.* 1999). Según Law *et al.* (1991) valores superiores a 30

µg/gph de Cu y 100 µg/gph de Zn en hígado, pueden indicar asociación con descargas antropogénicas y deterioro de la función de regulación.

Conclusiones

La mayoría de los organismos estudiados no presentaron indicios de exposición a elevadas concentraciones de metales. Las observaciones realizadas sobre el Cd, sugieren sin embargo una posible exposición crónica a concentraciones naturales del mismo y por lo tanto se recomienda el seguimiento de este metal, particularmente en las especies sujetas a consumo humano.

El cangrejo *Chasmagnatus granulata*, un organismo que vive íntimamente asociado al sedimento, mostró ser un buen indicador de la contaminación por Pb que, al momento de este estudio, se registraba en la Bahía San Antonio. Aún cuando no es habitual el consumo de esta especie en la región, deberían tomarse precauciones.

Si bien la interpretación de los resultados obtenidos en aves y particularmente en mamíferos marinos está limitada por la baja disponibilidad de muestras, su importancia radica en ser los primeros datos obtenidos en individuos encontrados en la costa patagónica de Argentina. Los contenidos en mamíferos, en particular de Hg y Cd, podrían estar asociados con procesos de biomagnificación, aunque este trabajo no aporta evidencias al respecto.

Agradecimientos

Este estudio fue realizado en los laboratorios del Centro Nacional Patagónico (CENPAT) – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) de Argentina, con fondos del “Plan de Manejo de la Zona Costera Patagónica” ARG/92/G3, Proyecto GEF/UNDP, Fundación Patagonia Natural, Argentina. Los autores agradecen las valiosas sugerencias realizadas por los evaluadores anónimos.

Literatura citada

Andral B, JY Stanisiere, D Sauzade, E Damier, H Thebault, F Galgani & P Boissery. 2004. Monitoring chemical contamination levels in the Mediterranean based on the use of mussel caging. *Marine Pollution Bulletin* 49 (9-10): 704-712. Baudo R & H Muntau. 1990. Lesser known in-place pollutants and diffuse source problems.

- En: Baudo R, Giesy J & H Muntau (Ed). Sediments: Chemistry and Toxicity of In-Place Pollutants. Cap.1.
- Baudo R & H Muntau. 1990.** Lesser known in-place pollutants and diffuse source problems. En: Baudo R, Giesy J & H Muntau (eds). Sediments: Chemistry and Toxicity of In-Place Pollutants, Chapter 1: 1-14. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida..
- Berrow SD. 1991.** Heavy metals in sediments and shellfish from Cork Harbour, Ireland. *Marine Pollution Bulletin* 22(9): 467-469.
- Bewers JM, PJ Barry & DJ MacGregor. 1987.** Distribution and cycling of cadmium in the environment. En: Nriagu JO, Series Editor. *Advances in Environmental Science and Technology*. Vol. 19. Nriagu JO & JB Sprague (eds), Cadmium in the aquatic environment 1: 1-18. John Wiley & Sons Inc., Nueva York.
- Boletín Oficial del Estado, España. 1991.** Pescado. Normas microbiológicas, límites de contenido en metales pesados y métodos analíticos para su determinación en los productos de la pesca y acuicultura con destino al consumo humano. 15 de agosto 1991. N° 195, pp. 5937-5941.
- Bustamante P, C Garrigue, L Breau, F Caurant, W Dabin, J Greaves & R Dodemont. 2003.** Trace elements in two odontocete species (*Kogia breviceps* and *Globicephala macrorhynchus*) stranded in New Caledonia (South Pacific). *Environmental Pollution*. 124 (2) 263-271.
- Bryan GW. 1976.** Heavy metal contamination in the sea. En: Johnston R (eds). *Marine Pollution* 3: 185-302, Academic Press, Nueva York.
- Camus L, DM Pampanin, E Volpato, E Delaney, S Sanni & C Nasci. 2004.** Total oxyradical scavenging capacity responses in *Mytilus galloprovincialis* transplanted into the Venice lagoon (Italy) to measure the biological impact of anthropogenic activities. *Marine Pollution Bulletin* 49 (9-10): 801-808.
- Caurant F, M Navarro & JC Amiard. 1996.** Mercury in pilot whales: possible limits to the detoxification process. *Science of the total Environment* 186 (1-2): 95-104.
- Chase ME, SH Jones, P Hennigar, J Sowles, GCH Harding, K Freeman, PG Wells, C Krahforst, K Coombs, R Crawford, J Pederson & D Taylor. 2001.** Gulfwatch: Monitoring spatial and temporal patterns of trace metal and organic contaminants in the Gulf of Maine (1991-1997) with the blue mussel, *Mytilus edulis* L. *Marine Pollution Bulletin* 42 (6): 490-504.
- Clark RB. 1992.** *Marine Pollution*. Clarendon Press-Oxford. Third Edition. 172 pp.
- Comunidad Económica Europea. 2002.** Reglamento N° 466/2001.
- Comunidad Económica Europea. 2002.** Reglamento N° 221/2002.
- Eisler R. 1985.** Cadmium hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. U.S. Fish and Wildlife Service Biological Report 85 (1.2) 46 pp.
- Esteves JL, M Solís, V Sastre, M Santinelli, MN Gil, M Commendatore & C González Raies. 1996.** Evaluación de la contaminación urbana de la bahía de San Antonio (Provincia de Río Negro). Informes técnicos del Plan de Manejo de la Zona Costera Patagónica, Fundación Patagonia Natural, Puerto Madryn, Argentina N° 20, 26 pp.
- Ferrer DF. 2001.** Estudio de diversos metales pesados en sedimentos del estuario de Bahía Blanca y sus efectos tóxicos sobre el cangrejo *Chasmagnathus granulata*. Tesis doctoral en Biología. Universidad Nacional del Sur. Argentina. 205 pp.
- Fragoso SV & F Páez-Osuna. 1996.** Niveles de metales en el Golfo de México: agua, sedimentos y organismos, p. 309-347. En: AV Botello JL Rojas-Galaviz, JA Benitez, D Zárate-Lomelí (Eds). Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y tendencias. Universidad Autónoma de Campeche. EPOMEX Serie Científica, 5. 666pp.
- Fujise Y, K Honda, R Tatsukawa & S Mishima. 1988.** Tissue distribution of heavy metals in Dall's porpoise in the Northwestern Pacific. *Marine Pollution Bulletin* 19: 226-230.
- Gerpe M, V Moreno, A Perez, R Bastida, D Rodríguez & J Marcovecchio. 1990.** Trace metal in the southamerican fur seal, *Arctocephalus australis* (Zimmenmann, 1783). *Environmental Contamination*. 4th. International Conference, Barcelona, 1-4 de octubre.
- Giarratano E, Gil, MN & JL Esteves. 2002.** Metales pesados en sedimentos superficiales supralitorales de Bahía Nueva, Provincia de Chubut. Datos preliminares. XVIII Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo. Suelo, Medio ambiente y Sociedad. Puerto Madryn. Argentina, p. 127.
- Gil MN, MA Harvey & JL Esteves. 1988.** Metal content in bivalve molluscs from the San José and Nuevo Gulfs, Patagonia, Argentina. *Marine Pollution Bulletin* 19 (4): 181-182.

- Gil MN, Sastre, V, Santinelli N & JL Esteves. 1989.** Metal Content in Seston from the San José Gulf, Patagonia Argentina. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 43: 337-341.
- Gil MN, MA Harvey & JL Esteves. 1999.** Heavy metals in intertidal sediments from Patagonian coast, Argentina. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 63: 52 – 58.
- Green NW & J Knutzen. 2003.** Organohalogens and metals in marine fish and mussels and some relationships to biological variables at reference localities in Norway. *Marine Pollution Bulletin* 46 (3): 362-374.
- Harvey MA & MN Gil. 1988.** Concentrations of some trace elements in recent sediments from the San José and Nuevo Gulfs, Patagonia Argentina. *Marine Pollution Bulletin* 19: 394-396.
- Honda F, BY Min & R Tatsukawa. 1985.** Heavy metals distribution in organs and tissues of the eastern great white egret *Egretta alba modesta*. *Bulletin Environment Contamination Toxicology* 35: 781-789.
- Kendler BS. 1993.** Lead: an element of danger. *Carolina Tips*, 56 (1) 1-3.
- Law RJ, CF Fileman, AD Hopkins, JR Barker, J Harwood, DB Jackson, S Kennedy, AR Martin & RJ Morris. 1991.** Concentrations of trace metals in the livers of marine mammals (seals, porpoises and dolphins) from waters around the British Isles. *Marine Pollution Bulletin*. 22 (4) 183-191.
- Lock JW, DR Thompson, RW Furness & JA Bartle. 1992.** Metal concentrations in seabirds of the New Zealand region. *Environmental Pollution* 75, 289-300.
- Marcovecchio J, V Moreno, R Bastida, M Gerpe & D Rodriguez. 1990.** Tissue distribution of heavy metals in small cetaceans from the southwestern Atlantic Ocean. *Marine Pollution Bulletin* 21 (6): 299-304.
- Marcovecchio J, M Gerpe, R Bastida, D Rodriguez & G Morón. 1994.** Environmental contamination and marine mammals in coastal waters from Argentina: an overview. *The Science of the Total Environment* 154: 141-151.
- Méndez L, ST Alvarez-Castañeda, B Acosta & AP Sierra-Beltrán. 2002.** Trace metals in tissues of gray whale (*Eschrichtius robustus*) carcasses from the Northern Pacific Mexican Coast. *Marine Pollution Bulletin* 44 (3): 217-221.
- Muirhead SJ & RW Furness. 1988.** Heavy metal concentrations in the tissues of seabirds from Gough Island, South Atlantic Ocean. *Marine Pollution Bulletin* 19: 278-283.
- Pastor A, F Hernández, MA Peris, J Beltrán, JV Sancho & MT Castillo. 1994.** Levels of heavy metals in some marine organisms from the western Mediterranean area (Spain). *Marine Pollution Bulletin* 28: 50-53.
- Pérez AA, MA Fajardo, AM Strobl, LB Pérez & A Piñeiro. 2005.** Contenido de plomo, cromo y cadmio en moluscos comestibles del Golfo San Jorge (Argentina). *Acta Toxicológica Argentina* 13(1): 20-25.
- Scheuhammer AM. 1987.** The chronic toxicity of aluminium, cadmium, mercury and lead in birds: a review. *Environmental Pollution* 46: 263-95.
- Shulkin VM & V Kavun. 1995.** The use of marine bivalves in heavy metal monitoring near Vladivostok, Rusia. *Marine Pollution Bulletin* 31: 330-333.
- Vázquez NN. 2005.** Contaminación por metales pesados en organismos de la Bahía de San Antonio, Golfo San Matías, Patagonia Argentina. Tesis de Licenciatura en Ciencias Biológicas. Universidad Nacional de la Patagonia. Argentina. 61 pp.