



UNIVERSIDAD PERUANA  
**CAYETANO HEREDIA**  
ESCUELA DE POSGRADO

DISTRIBUCIÓN DEL MERCURIO TOTAL Y  
METILMERCURIO (MeHg) Y FACTORES QUE  
AFECTAN SU CICLAJE EN LOS SEDIMENTOS  
SUPERFICIALES DEL MARGEN CONTINENTAL  
CENTRAL DEL PERÚ

TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS DEL MAR

EDSON RAÚL GÓMEZ TORRES

LIMA - PERÚ

2018



Jurado evaluador

Dr. Dimitri Gutiérrez (Presidente)

Dr. Jorge Cardich (Vocal)

Dr. Alexander Pérez (Secretario)

ASESORA DE TESIS

**Dra. Michelle Graco**

Profesora del Programa de Maestría en Ciencias del Mar

Universidad Peruana Cayetano Heredia (UPCH)

Investigadora del Instituto del Mar del Perú (IMARPE)

CO-ASESOR DE TESIS

**Dr. David Point**

Institut de Recherche pour le Développement (IRD) - Francia

Laboratoire Geosciences Environnement Toulouse (GET)

University of Toulouse, France (Located at IRD)

Universidad Mayor de San Andrés (UMSA) research facility, La Paz, Bolivia

*A la memoria de mis abuelas Juana y Julia.*

## AGRADECIMIENTOS

La realización de esta tesis fue posible gracias al apoyo de la beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC) del Ministerio de Educación del Perú, gracias por el apoyo y confianza depositada en las diferentes investigaciones realizadas en la Maestría de Ciencias del Mar.

Un agradecimiento muy especial a dos personas que tuve la gran oportunidad de aprender de ellos; la Dra. Michelle Graco y el Dr. David Point, asesores de esta tesis por permitirme salir de mi “zona de confort”, aprender de otras disciplinas de las ciencias naturales y poder tener un enfoque global de lo que realmente puede estar pasando en el ambiente marino. A los miembros del jurado: Dimitri Gutiérrez, Jorge Cardich y Alexander Pérez, por las observaciones realizadas y aportes en la mejora de este documento. Un agradecimiento a los integrantes del laboratorio de bentos por los comentarios, sugerencias y dudas resueltas.

Doy gracias por haber conocido a las excelentes personas del laboratorio de bentos marino del IMARPE, quienes me permiten seguir aprendiendo un poco más del maravilloso fondo marino, gracias: Luis Quipúzcoa, Víctor Aramayo, Robert Marquina, Lander Merma, Dennis Romero y Analí Jiménez, un eterno respeto y amistad a cada uno de ustedes.

Al apoyo de la Ing. Juana Solís del laboratorio de Geología; Wilson Carhuapoma y Miguel Sarmiento de laboratorio de Oceanografía Química y Avy Bernaldes del laboratorio de fitoplancton de la Dirección General de Investigaciones en Oceanografía y Cambio Climático en el marco del proyecto estudio integrado

del afloramiento costero frente a Perú, y también agradecer a los integrantes de la tripulación de las embarcaciones que siempre apoyaron de una u otra manera para la obtención de muestras y nuevas experiencias aprendidas durante los muestreos.

También agradecer al apoyo de Alberto Oscanoa y Manuel Guzmán de la Dirección general de investigaciones en acuicultura, para la liofilización de las muestras. A los integrantes del laboratorio Ciencias del Mar de la Universidad Peruana Cayetano Heredia por los gratos momentos compartidos.

Agradezco a los laboratorios LMI - PALEOTRACES, IRD - Francia, principalmente al Dr. Abdelfettah Sifeddine y el Dr. François Colas, quienes apoyaron enormemente poder realizar una pasantía durante los meses de octubre - noviembre del 2016 en los laboratorios de LOCEAN - Bondy con el apoyo en el análisis de las muestras de Mercedes Méndez y al laboratorio de Geociencias ambientales de Toulouse (GET) – Toulouse, Francia.

Finalmente agradecer a los profesores de la Maestría de Ciencias del Mar por las cátedras brindadas, que me permitieron entender que uno no debe estudiar solo una parte del mar y no considerar los otros elementos, ya que debemos de tener un enfoque multidisciplinario en las ciencias del mar.

## RESUMEN

Se estudió la variación espacial y temporal de la distribución de Mercurio Total (HgT) y Metilmercurio (MeHg) en los sedimentos superficiales en el sistema de afloramiento frente a Perú central, en dos transectas frente a: Callao (12°S) y Pisco (14°S) bajo la influencia de un régimen oceanográfico, la Zona de Mínimo de Oxígeno y diferentes condiciones de cantidad y materia orgánica (MO) lábil en el sedimento.

Los resultados muestran diferencias en la disponibilidad de HgT en la plataforma interna y externa frente a Callao. Dentro de la plataforma interna hay mayor disponibilidad de HgT y una MO más lábil ( $<$  ratio C/N y  $>$ Cl-a:Feop) que determina una mayor importancia en la metilación.

Por otra parte, fuera de la plataforma interna, existe una relación débil entre HgT y MeHg pudiendo explicarse la metilación por el contenido de mayor carbono orgánico total indicando una mayor preservación de la MO.

El oxígeno no aparece como el factor de mayor significancia en la metilación, sin embargo, tiene un efecto en la preservación de la MO y con ello a la metilación.

En relación a la estación más costera existen niveles de HgT que están por encima de los niveles naturales, pudiendo indicar ingreso de Hg antropogénico además de procesos de remobilización y diagénesis del Hg por procesos oxido reductivos, lo cual es necesario profundizar en futuros estudios.

*Palabras claves:* Mercurio, Metilmercurio, Materia orgánica, Zona de mínimo de oxígeno, afloramiento costero, Callao, Pisco, Perú.

## ABSTRACT

The spatial and temporal variability of the total mercury (HgT) and methylmercury (MeHg) distribution was studied in the surface sediments of Peruvian upwelling system, in two transects off Callao (12°S) and Pisco (14°S) under the influence of an oceanographic regime, an oxygen minimum zone (OMZ) and different conditions of organic matter (OM) quantity and lability in the sediments.

The results show differences in the HgT availability in the inner and outer shelf off Callao. Within the inner shelf, there is the highest HgT availability and the most labile MO (<C/N and >Chl-a:Pha ratio) which determine a greater importance in methylation.

Also, on the outer shelf, a weak relationship between HgT and MeHg exists, being explained the methylation due to the greater concentration of total organic carbon, following a greater MO preservation.

Oxygen does not appear as the factor of greater importance in methylation, however, it has an effect on the MO preservation and with that, the methylation.

Regarding the station nearest to the coast, there are HgT levels higher than natural levels, which could indicate an entry of anthropogenic Hg. Besides Hg remobilization and diagenesis processes due to redox processes that are needed for future studies.

Keywords: Mercury, methylmercury, organic matter, Oxygen Minimum Zone, coastal upwelling, Callao, Pisco, Peru.

## CONTENIDO

1. INTRODUCCION .....	1
2. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACION .....	5
2.1. Planteamiento del problema .....	5
2.2. Marco teórico .....	7
2.2.1. Generalidades del SCH .....	7
2.2.1.1. Productividad primaria del SCH frente a Perú .....	8
2.2.1.2. El Niño y la variabilidad climática .....	9
2.2.1.3. ZMO: somera, intensa y extensa .....	10
2.2.1.4. El fondo marino, invertebrados y bacterias gigantes .....	13
2.2.2. El mercurio y metilmercurio .....	15
2.2.2.1. Fuentes naturales y antrópicas de mercurio .....	18
2.2.2.2. El mercurio total y metilmercurio en ambientes marinos .....	21
2.2.2.3. El Mercurio en el Perú .....	22
2.2.2.4. Bioacumulación y Biomagnificación .....	23
2.2.3. Factores que afectan la metilación del mercurio .....	24
2.2.3.1. Mercurio y Zonas de Mínimo Oxígeno (ZMO) .....	26
2.2.3.2. Mercurio y la materia orgánica .....	27
2.2.3.3. Rol de la infauna bentónica en el ciclaje de mercurio .....	29
2.3. Justificación del estudio .....	32
2.4. Objetivos .....	33
2.4.1. Objetivo general .....	33
2.4.2. Objetivos específicos .....	33

2.5.	<i>Hipótesis</i> .....	33
3.	METODOLOGIA.....	34
3.1.	<i>Operacionalización de las variables</i> .....	34
3.1.1.	<i>Variables independientes</i> .....	35
3.1.2.	<i>Variables dependientes</i> .....	36
3.2.	<i>Delimitación y diseño de estudio</i> .....	36
3.2.1.	<i>Área de estudio</i> .....	36
3.3.	<i>Métodos de muestreo</i> .....	41
3.3.1.	<i>Columna de agua</i> .....	41
3.3.2.	<i>Columna de sedimento</i> .....	41
3.4.	<i>Plan de análisis</i> .....	43
3.4.1.	<i>Columna de agua</i> .....	43
3.4.2.	<i>Análisis geoquímico de la materia orgánica</i> .....	43
3.4.2.1.	<i>Indicadores de una materia orgánica lábil</i> .....	43
3.4.2.2.	<i>Indicadores de cantidad de materia orgánica</i> .....	44
3.4.2.3.	<i>Indicadores de fuentes de materia orgánica y otra variable de la MO</i> .....	46
3.4.3.	<i>Análisis geoquímico del Hg</i> .....	47
3.4.3.1.	<i>Colección, preservación y análisis de HgT en sedimento y organismos del bentos</i> .....	47
3.4.4.	<i>Análisis biológico</i> .....	50
3.4.4.1.	<i>Los índices de diversidad</i> .....	51
3.4.5.	<i>Análisis estadístico</i> .....	51

4. RESULTADOS .....	53
4.1. Columna de Agua .....	53
4.1.1. Condiciones oceanográficas frente a Callao .....	53
4.1.1.1. Temperatura y salinidad .....	53
4.1.1.2. Productividad .....	56
4.1.2. Condiciones oceanográficas frente a Pisco .....	57
4.1.2.1. Temperatura y salinidad .....	57
4.1.2.2. Productividad .....	60
4.2. Concentración promedio de mercurio en los sedimentos superficiales de la plataforma central de Perú frente a Callao (12°S) y Pisco (14°S).....	61
4.3. Distribución espacial del HgT, MeHg y % MeHg y características geoquímicas en los sedimentos superficiales en un gradiente batimétrico frente a Callao (12°S) y Pisco (14°S).....	63
4.3.1. Patrones espaciales de la distribución: Gradiente batimétrico y Distancia a la costa del Hg frente a Callao (12°S) y Pisco (14°S). .....	63
4.3.2. Caracterización de las condiciones de oxígeno y caracterización geoquímica de los sedimentos superficiales de la plataforma frente a Callao (12°S) y Pisco (14°S) .....	70
4.3.2.1. Caracterización de la ZMO y del oxígeno de fondo .....	70
4.3.2.2. Caracterización geoquímica de la MO: concentración y labilidad .....	73
4.3.2.3. Origen de la MO: caracterización de la MO (en términos del C/N y señales isotópicas .....	76

4.3.2.4. Variaciones espaciales de aspectos biogeoquímicos generales de sedimentos superficiales frente a Callao y Pisco.....	83
4.4. Distribución temporal del HgT, MeHg y %MeHg y características geoquímicas en los sedimentos superficiales de la plataforma central de Perú... .....	84
4.4.1. Cambios temporales de las concentraciones de HgT en Callao y Pisco en primavera e invierno. ....	84
4.4.2. Cambios temporales en las características geoquímicas de la materia orgánica en los sedimentos superficiales frente a Callao y Pisco .....	86
4.4.3. Variabilidad temporal de Hg, MeHg y %MeHg frente a Callao....	90
4.4.4. Cambios temporales en las características geoquímicas de los sedimentos superficiales durante el estudio y condiciones El Niño 2015-2016. .....	97
4.5. Análisis de patrones espacio – temporales de las características geoquímicas y componente biológica factores que modulan la distribución del mercurio y metilmercurio en los sedimentos superficiales. ....	99
4.5.1. Modelos de regresión que explican la distribución del mercurio y metilmercurio.....	103
4.5.1.1. Disponibilidad de Hg en la metilación.....	103
4.5.1.2. Relación de condiciones del fondo con las concentraciones de HgT y MeHg .....	105
4.5.2. La comunidad biológica: relación con el mercurio y metilmercurio y efecto de bioacumulación durante el estudio y condiciones El Niño 2015-2016. .....	110



## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características fisicoquímicas del Hg. ....	16
Tabla 2. Tabla resumen de las variables en el estudio. ....	34
Tabla 3. Estaciones de muestreo. LC: Línea Callao, CRIO: Crucero intensivo oceanográfico, PF: punto fijo, Lon: Longitud, Lat: Latitud, Prof: profundidad, PIc: Plataforma interna costera, PI: Plataforma interna, PM: Plataforma media, PE: Plataforma externa, TS: Talud superior. ....	38
Tabla 4. Análisis de Kruskal-Wallis del gradiente batimétrico frente a Callao (12°S) y Pisco (°S) y su posterior test post hoc de Dunn con corrección de Bonferroni, para indicar los grupos significativamente diferentes. El nivel de significancia de nivel $\alpha = 0.05$ . Se indica los valores significativos en letra negrita, n.s: no significativo. PIc: Plataforma interna costera, PI: Plataforma interna, PE: Plataforma externa. ....	65
Tabla 5. Cuadro resumen del oxígeno en superficie y fondo durante el estudio. .	72
Tabla 6. Análisis de Kruskal-Wallis de las profundidades Las zonas son PIc: Plataforma interna costera, PI: Plataforma interna, PM: Plataforma media, PE: Plataforma externa, TS: Talud superior en Callao y Pisco y su posterior test post hoc de Dunn con corrección de Bonferroni, para indicar los grupos significativamente diferentes. El nivel de significancia de nivel $\alpha = 0.05$ . Se indica los valores significativos en letra negrita, n.s: no significativo. ....	78
Tabla 7. Características promedias geoquímicas y condiciones de fondo de mar durante el estudio y datos históricos. Los paréntesis son los valores de las desviaciones estándar. TFM: temperatura de fondo de mar, OFM: oxígeno de fondo de mar y SFM: salinidad de fondo de mar. ND datos no disponibles. PIc:	

plataforma interna costera, PI: plataforma interna, PM: plataforma media, PE: plataforma externa y TS: talud superior. ....	83
Tabla 8. Análisis de Kruskal-Wallis de los meses, octubre-2015, diciembre-2015, febrero-2016, Julio-2016 y agosto-2016 Luego se realizó un test post hoc de Dunn con corrección de Bonferroni, para indicar los grupos significativamente diferentes en las concentraciones de HgT, donde se encontró diferencias significativas a un nivel $\alpha=0.1$ . Se indica los valores significativos en letra negrita. Se indica los valores significativos en letra negrita. ....	91
Tabla 9. Correlaciones Spearman (rs) entre las variables de Hg con las variables geoquímicas del sedimento, se marcan en letras negritas los valores significativos, $p<0.05$ , ( $\alpha=0.05$ ). ....	107
Tabla 10. Modelo de regresión múltiple de (HgT / %C <sub>org total</sub> )" y (MeHg / %C <sub>org total</sub> )' con las variables de calidad y cantidad de MO. ....	107
Tabla 11. Resultados del modelo múltiple de (HgT / C <sub>org total</sub> )" y (MeHg / C <sub>org total</sub> )' con las variables de calidad y cantidad de MO. ....	108
Tabla 12. Correlaciones Spearman (rs) entre las variables de Hg con la columna de agua y de fondo, se marcan en letras negritas los valores significativos, $p<0.05$ , ( $\alpha=0.05$ ). ....	109
Tabla 13. Parámetros comunitarios e índices de diversidad del Macrofitos. S: número de especies, N:abundancias, B:biomasas y los índices de diversidad: riqueza de Margalef (d), índice de Equidad de Pielou (J'), índice de diversidad de Shannon-Wiener ( H') y el índice de dominancia de Simpson ( $\lambda$ ). Se resalta en gris el periodo El Niño 2015-2016, y los máximos valores se colocan en negrita durante El Niño y el Post Niño. ....	113

Tabla 14. Correlaciones Spearman ( $r_s$ ) entre las variables de Hg con los parámetros comunitarios, índices de diversidad y grandes taxas: Poly: Poliquetos, Mol: Moluscos, Total Macro: Macrobentos Total y Thiop: <i>Thioploca</i> spp., se marcan en letras negritas los valores significativos, $p < 0.05$ , ( $\alpha = 0.05$ ). .....	116
Tabla 15. Concentración de mercurio en el sedimento superficial en diferentes sistemas marinos. AAS: Espectrofotómetro de absorción atómica; CVAAS: Espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío. CVAFS: Espectrofotómetro de fluorescencia atómica de vapor frío; CRM: material certificado de referencia.....	121
Tabla 16. Según CEQG se muestra los umbrales de ISQGs /TELS / y PELs (peso seco) y porcentajes de incidencias de los efectos adversos biológicos en rangos de concentración definidos para estos valores de algunas sustancias metálicas, (CCME, 1999). Las unidades fueron convertidas de mg/kg a ng/g (indicadas para este estudio) y se resalta en verde el porcentaje de incidencia reportados en Perú. ....	132

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama conceptual de la circulación del sistema de afloramiento costero peruano, la rotación de los vientos (R) cercanos producen el transporte Ekman (TEK), mientras que los vientos alejados a la costa la (SEK) (Gutiérrez et al., 2014). .....	8
Figura 2. Distribución global de las ZMOs y áreas hipóxicas (tomada de Díaz y Breitburg, 2009. Basada en Díaz y Rosenberg, 2008, Helly y Levin, 2004 y Selman et al., 2008). .....	11
Figura 3. Ciclo del Hg (Adaptado de Hudson et al., 1994).....	18
Figura 4. Flujos del Hg. A. Flujos (M.mol.año <sup>-1</sup> ) por efectos naturales y antropogénicos de las del último siglo. B. Almacén general de las fuentes de metilación del Hg sobre aguas superficiales capa de mezcla. Tomado de Mason et al., 2012 basado en Soerensen et al., 2010; Selin et al., 2008; Sunderland y Mason, 2007; Holmes et al., 2010; Smith - Downey et al., 2010.....	20
Figura 5. Mecanismos de metilación del Hg en bacterias sulfatoreductoras, (Tomado de Parks et al 2013., basado en Choi et al., 1994).....	26
Figura 6. Interacción de la MO con las bacterias sulfato reductoras (BSR) (Adaptado de Baumgartner, 2008).....	28
Figura 7. Control Sulfato/sulfuro sobre la metilación del Hg en ambientes acuáticos (Toma de Langer et al., 2001, basado en Gilmour y Henry, 1991) .....	29
Figura 8. Efecto de las madrigueras (presencia de organismos infaunales) sobre la distribución del MeHg en los sedimentos superficiales (Benoit et al., 2006). .....	31

Figura 9. Mapa que muestra la localización de estaciones frente a Callao (12°S) (color azul) y Pisco (14°S) (color rojo) las formas, indica tanto para Callao como Pisco: círculo: Plataforma interna costera (PIc), triángulo arriba: Plataforma interna (PI), cuadrado: Plataforma media (PM), estrella: Plataforma externa (PE) y triángulo abajo: Talud superior (TS). .....	39
Figura 10. Equipos muestreadores de sedimento, MUC y draga van Veen y obtención de los primeros centímetros de sedimento. ....	42
Figura 11. El DMA - 80 se usa para análisis de HgT en sedimentos y bentos .....	48
Figura 12. Equipo de GC - ICPMS .....	49
Figura 13. Perfil vertical de Salinidad, Temperatura y diagrama T-S, frente a Callao 12°S. ACF: Aguas Costeras Frías, ASS: Aguas Subtropicales Superficiales. ....	55
Figura 14. Concentración de clorofila – a ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) superficial, frente a Callao (12°S) durante el periodo de estudio Octubre-2015 – Agosto 2016. Figura tomada del laboratorio de Oceanografía Química (elaborado por Miguel Sarmiento). ...	57
Figura 15. Perfil vertical de Salinidad, Temperatura y diagrama T-S, frente a Pisco 14°S. ACF: Aguas Costeras Frías, ASS: Aguas Subtropicales Superficiales, AEP: Aguas Ecuatoriales Profundas.....	59
Figura 16. Perfil vertical de clorofila-a frente a Pisco 14°S durante diciembre 2015 y agosto 2016. ....	60
Figura 17. Análisis espacial de HgT, MeHg y %MeHg en los primeros 2 cm de profundidad del HgT, MeHg y %MeHg en Callao (color azul) y Pisco (color rojo) en un grafica de cajas, donde se representa la mediana, los percentiles, 10, 25 75 y 90. Además se señalan donde estándares de calidad de sedimento	

de Canadá los TELs (130ng/g) y los PELs (700ng/g) con las líneas de color morado. .... 62

Figura 18. Variación batimétrica frente a Callao (12°S) y Pisco (14°S).

Significancia del test Kruskal Wallis en la parte superior mientras que las letras indican las diferencias estadísticamente significativas del test post hoc de Dunn con corrección de Bonferroni en los primeros 2 cm. Las zonas son PIc: Plataforma interna costera, PI: Plataforma interna, PM: Plataforma media, PE: Plataforma externa, TS: Talud superior. Además, se señalan donde estándares de calidad de sedimento de Canadá los TELs (130ng/g) con la línea morada. .... 66

Figura 19. Distribución de HgT y MeHg en los primeros 2cm superficiales de

sedimento, frente a Callao 12°S y Pisco 14°S con respecto a la Profundidad (A y C) y la Distancia de la costa (DC) ,figuras B y D. La leyenda de lugar, el color azul es en Callao y rojo en Pisco. La leyenda de Zona, indica tanto para Callao como Pisco, los círculos: Plataforma interna costera (PIc), triángulos arriba: Plataforma interna (PI), cuadrado: Plataforma media (PM), estrellas: Plataforma externa (PE) y triangulo abajo: Talud superior (TS). .... 68

Figura 20. Distribución de MeHg% en los primeros 2cm superficiales de sedimento,

frente a Callao 12°S y Pisco 14°S con respecto a la A) Profundidad y la B) Distancia de la costa (DC). La leyenda de lugar, el color azul es en Callao y rojo en Pisco. La leyenda de Zona, indica tanto para Callao como Pisco, los círculos: Plataforma interna costera (PIc), triángulos arriba: Plataforma interna (PI), cuadrado: Plataforma media (PM), estrellas: Plataforma externa (PE) y triangulo abajo: Talud superior (TS). .... 69

Figura 21. Perfil vertical de oxígeno, frente a Callao 12°S y Pisco (14°S) durante el estudio.....	71
Figura 22. Análisis en el gradiente batimétrico de las variables geoquímicas de Cl-a, Feop, Cl-a:Feop, CPE, CHO y PRT. Las zonas son PIc: Plataforma interna costera, PI: Plataforma interna, PM: Plataforma media, PE: Plataforma externa, TS: Talud superior. ....	74
Figura 23. Análisis entre profundidades. Significancia del test Kruskall Wallis en la parte superior mientras que las letras indican las diferencias estadísticamente significativas del test post hoc de Dunn con corrección de Bonferroni. Las zonas son PIc: Plataforma interna costera, PI: Plataforma interna, PM: Plataforma media, PE: Plataforma externa, TS: Talud superior.....	79
Figura 24. Relación de los isotopos de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$ . La leyenda de lugar, el color azul es en Callao y rojo en Pisco. La leyenda de Zona, indica tanto para Callao como Pisco, los círculos: Plataforma interna costera (PIc), triángulos arriba: Plataforma interna (PI), cuadrado: Plataforma media (PM), estrellas: Plataforma externa (PE) y triangulo abajo: Talud superior (TS).....	80
Figura 25. Relación de las señales isotópicas A) $\delta^{13}\text{C}$ con el ratio C/N y B) $\delta^{15}\text{N}$ con el ratio C/N. La leyenda de lugar, el color azul es en Callao y rojo en Pisco. La leyenda de Zona, indica tanto para Callao como Pisco, los círculos: Plataforma interna costera (PIc), triángulos arriba: Plataforma interna (PI), cuadrado: Plataforma media (PM), estrellas: Plataforma externa (PE) y triangulo abajo: Talud superior (TS). ....	82
Figura 26. Variación temporal del HgT entre primavera 2015 e invierno 2016 en los primeros 2 cm de sedimento. Las zonas son PIc: Plataforma interna costera,	

PI: Plataforma interna, PM: Plataforma media, PE: Plataforma externa, TS: Talud superior. Además, se señalan donde estándares de calidad de sedimento de Canadá los TELs (130ng/g) con la línea morada. .... 85

Figura 27. Variación temporal de las variables biogeoquímicas entre primavera 2015 e invierno 2016 en el primer centímetro de sedimento. Las zonas son PIc: Plataforma interna costera, PI: Plataforma interna, PM: Plataforma media, PE: Plataforma externa, TS: Talud superior. Además se señalan las condiciones de oxígeno de fondo de mar (OFM) en color celeste en primavera (diciembre) 2015 y rosado en invierno (agosto) 2016..... 88

Figura 28. Variabilidad temporal (anual) de las concentraciones de HgT y MeHg en el sedimento superficial Los puntos negros son el primer centímetro y los puntos gris el segundo centímetro de sedimento. Se dibuja la línea tendencia de color verde con el  $R^2$  y p valor..... 92

Figura 29. Variabilidad temporal (anual) del porcentaje de MeHg (%MeHg) en el sedimento superficial Los puntos negros son el primer centímetro y los puntos gris el segundo centímetro de sedimento. Se dibuja la línea tendencia de color verde con el  $R^2$  y p valor..... 93

Figura 30. Variabilidad temporal de las diferentes formas del Hg (HgT, MeHg y %MeHg) con respecto a las variables geoquímicas del sedimento y columna de agua en la PIc (E 0, 27 m). Se dibuja los puntos negros, primer centímetro y puntos grises el segundo centímetro, la línea tendencia de color verde con el  $R^2$ , p valor y la línea azul es la variable de columna de agua (oxígeno de fondo de mar: OFM). Solo se pusieron los  $R^2$  mayores a 0.1 ..... 96

Figura 31. Análisis NMDS de los parámetros geoquímicos del sedimento, mostrando el agrupamiento en el gradiente batimétrico. Stress=0.04. ....	100
Figura 32. Análisis de clasificación (Clúster) y test de significancia SIMPROF, líneas rojas punteadas indican que no hay diferencia significativa y líneas negras solidas si encuentran diferencias significativas $p < 0.05$ .....	100
Figura 33. Análisis de Componente principal (PCA), mostrando el agrupamiento entre el gradiente batimétrico. Clorofila en la columna de agua y condiciones geoquímicas de fondo, en el escalamiento 1.....	102
Figura 34. Relaciones del HgT y MeHg en los sedimentos superficiales. La línea de regresión de Callao fue determinada sin considerar el ambiente más profundo, el cuál fue incluido en la regresión de Pisco, por tener mayor afinidad con estos, no graficadas ( $p > 0.05$ ). La leyenda de lugar, el color azul es en Callao y rojo en Pisco. La leyenda de Zona, indica tanto para Callao como Pisco, los círculos: Plataforma interna costera (PIc), triángulos arriba: Plataforma interna (PI), cuadrado: Plataforma media (PM), estrellas: Plataforma externa y triangulo abajo: talud superior (TS). ....	104
Figura 35. Relación entre la MO y el %MeHg, la línea de regresión de Callao fue determinada sin considerar el ambiente más profundo, el cuál fue incluido en la línea de regresión de Pisco, por tener mayor afinidad con estos. A) %Corg total' con MeHg%' y B) %Ntotal' con MeHg%'. La leyenda de lugar, el color azul es en Callao y rojo en Pisco. La leyenda de Zona, indica tanto para Callao como Pisco, los círculos: Plataforma interna costera (PIc), triángulos arriba: Plataforma interna (PI), cuadrado: Plataforma media (PM), estrellas: Plataforma externa y triangulo abajo: talud superior (TS). ....	105

Figura 36. Variación espacio - temporal de los parámetros comunitarios de abundancia del macrobentos y biomasa de Thioploca con la influencia de OFM frente a Callao (12°S). Notar la diferencia en las escalas en las biomasa en las diferentes estaciones de Callao.....	114
Figura 37. Variación espacio - temporal de los parámetros comunitarios de abundancia del macrobentos y biomasa de Thioploca con la influencia de OFM frente a Pisco (14°S). Notar la diferencia en las escalas en las biomasa en las diferentes estaciones de Pisco.....	115
Figura 38. Bioacumulación de HgT en los grandes taxos del macrobentos frente a Callao 12°S. ....	117
Figura 39. Modelo conceptual de la distribución del Hg (HgT, MeHg y %MeHg), frente a Callao (12°S) y Pisco (14°S). Donde las flechas de color azul es el HgT (principalmente en su forma de Hg inorgánico), las flechas de color anaranjado es el MeHg y las flechas de color gris oscuro es el porcentaje de MeHg (%MeHg). Los diámetros del gráfico circular son proporcionales a las concentraciones de Hg y el porcentaje representado tiene un mayor aumento para ver las diferencias entre Callao y Pisco. La ZMO es representada por el color rosado.....	130
Figura 40. Mapa que muestra la localización de estaciones frente a Callao (12°S) (forma redonda, triángulo y estrella de color azul), estudios en la bahía de Callao y la fuente de ingreso desde el emisor submarino (indicado por flechas) además del aporte desde el Río Rímac. ....	134

ABREVIATURAS:

<i>Hg:</i>	<i>Mercurio</i>
<i>HgT:</i>	<i>Hg total</i>
<i>Hg (0):</i>	<i>Mercurio elemental</i>
<i>Hg (II):</i>	<i>Mercurio divalente</i>
<i>MMHg:</i>	<i>Monometilmercurio (CH<sub>3</sub>Hg)</i>
<i>DMHg:</i>	<i>Dimetilmercurio ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg)</i>
<i>MeHg:</i>	<i>Metilmercurio (MMHg + DMHg), en este estudio se refiere solo al MMHg</i>
<i>%MeHg:</i>	<i>Porcentaje de MeHg (MeHg/HgT (%))</i>
<i>MO, MOD:</i>	<i>Materia orgánica, Materia orgánica disuelta</i>
<i>C, N, S:</i>	<i>Carbono, nitrógeno, azufre</i>
<i>OD:</i>	<i>Oxígeno disuelto</i>
<i>ZMO:</i>	<i>Zona de mínimo oxígeno</i>
<i>ACF, ASS, AEP:</i>	<i>Aguas Costeras Frías, Aguas Subtropicales Superficiales, Aguas Ecuatoriales Profundas</i>
<i>EBUE:</i>	<i>Ecosistema de afloramiento de borde oriental</i>

## 1. INTRODUCCION

Durante las últimas décadas ha habido un gran interés en conocer las diferentes concentraciones, fuentes, vías y reservorios de los principales contaminantes que afectan los ecosistemas acuáticos, siendo considerados los metales pesados, en particular el mercurio uno de los más importantes por su toxicidad, acumulación en los tejidos de animales, biomagnificación en la cadena trófica y su efecto neurotóxico en animales y humanos (Chang 1977).

El mercurio (Hg), entre los metales traza, es considerado un elemento de distribución global (ubiquista) por encontrarse en los diferentes compartimientos (atmósfera, corteza terrestre y ambientes acuáticos). Las formas químicas que presenta el Hg en los ecosistemas son: mercurio elemental, Hg (0); mercurio divalente, Hg (II) y metilmercurio, MeHg en la forma monometilmercurio, MMHg y dimetilmercurio, DMHg (Mason y Fitzgerald, 1993).

Las mayores fuentes de emisión natural son: la desgasificación de la corteza terrestre, emisiones de volcanes y la evaporación de los cuerpos de agua ( $500\text{Mg}\cdot\text{año}^{-1}$ ) (Selin, 2009, Gworek et al., 2016). Las emisiones desde el océano alcanzan valores de  $2,680\text{Mg}\cdot\text{año}^{-1}$  mientras las de origen terrestre es de alrededor de  $1,850\text{ Mg}\cdot\text{año}^{-1}$  (Mason 2009, Pirrone et al., 2010). Por su parte en los últimos 100 años ha habido un incremento de 3-5 veces las emisiones de mercurio hacia la atmosfera y hacia los ambientes acuáticos por efecto de las actividades antropogénicas, principalmente por la quema de combustibles fósiles como también de la minería a pequeña escala, emitiendo alrededor de  $2,200\text{--}4000\text{Mg}\cdot\text{año}^{-1}$  (Selin, 2009).

La atmósfera es considerada la principal vía del ciclo biogeoquímico del mercurio, ya que en su forma elemental Hg (0) puede tener un tiempo de residencia de un año, distribuyéndose a grandes distancias de las fuentes de emisión ya sea natural o antropogénica, antes de que se oxide y llegue a los ecosistemas por deposiciones secas o húmedas (Mason and Sheu, 2002; Selin, 2009), experimentando diferentes transformaciones físicas antes de su deposición (Shia et al., 1999).

Los océanos y sedimentos marinos son particularmente importantes ya que representan el reservorio de Hg más grande del planeta (Fitzgerald y Lamborg 2007). El tiempo de residencia en los océanos es aproximadamente de 20 – 30 años y en consecuencia su remoción es más lenta (Gworek et al., 2016). El Hg puede presentarse en muchas formas que dependen del estado de oxidación (HgCl<sub>4</sub>, HgOH) y reducción (HgS, CH<sub>3</sub>HgS). Igualmente puede estar en compuestos orgánicos unido el Hg a la materia particulada o por procesos biológicos de metilación del mercurio (Gworek et al., 2016). El Hg (II) es más abundante que el Hg (0) y el Hg orgánico (MeHg), sin embargo, el MeHg (MMHg) es la forma orgánica más abundante en el tejido de los organismos marinos (Hudson et al., 1994, Fitzgerald y Lamborg 2007). Se considera la más toxica del mercurio (Szefer, 2013).

Entre las fases del ciclaje del mercurio en el ambiente está la biomobilización la cual es mediada por microorganismos, en la reducción, degradación de formas orgánicas, oxidación y metilación. En el caso de la metilación aumenta al incrementarse la temperatura y la biodisponibilidad del Hg como de otros metales. En los sedimentos la materia orgánica disuelta (MOD)

presenta grupos funcionales como: grupos carboxilos, fenoles, alcoholes y una mayor fuente de grupos tioles siendo este último grupo excepcionalmente preferencial de unión con el Hg, por su alta afinidad al grupo ( $-S^-$ ) (Benoit et al., 1999, Boszke et al., 2003). Las mayores producciones de MeHg ocurren cerca de la costa en ambientes anóxicos mediados por bacterias sulfato reductoras (SRB) y bacterias reductoras de hierro y el contenido de MO tienen un alto impacto (Choi et al., 1994, Benoit et al., 2003).

Se ha reconocido que las SRB tienen genes específicos de metilación (Gilmur et al., 2013). En general los sedimentos son considerados sumideros de Hg a escalas globales (Fitzgerald y Lamborg, 2007). Por su parte en la columna de agua se reconocen procesos abióticos (Weber, 1993, Monperrus et al., 2007) y otros procesos en la capa óxica que podrían estar mediados por el fitoplancton (Heimbürger et al., 2010).

Así en el ciclaje del Hg, el MeHg es producido en la columna de agua como en los sedimentos y se incrementa a lo largo de la cadena alimenticia. Es expuesto a la salud humana por consumo de peces y mariscos con MeHg y tiene un gran impacto (como neurotoxina) ya que reacciona con importantes receptores en el sistema nervioso central y en estado prenatal inhibe el sistema microtubular durante la división celular, una etapa crítica en la formación del sistema nervioso central (WHO 1990). El ejemplo de mayor impacto ha sido la bahía de Minamata, Japón, donde a inicios de los años 1900 se instaló una planta Chisso Corporation, que vertió compuestos de mercurio en la bahía, provocando el desastre identificado a partir de los años 1950 como el primer caso en la historia con más de 900 muertes

y secuelas que continúan en la actualidad por contaminación del Hg (donde este Hg se bioacumulo en peces es su forma más toxica, el MeHg) (Fujiki et al., 1992).

El océano y los sedimentos juegan un rol importante en el ciclaje del Hg, ya que son los receptores finales tanto de la atmósfera y de la columna de agua y son los reservorios más grandes del planeta. En particular los sedimentos en condiciones deficientes de oxígeno y con alta carga orgánica parecen ser ambientes favorables para metilación del mercurio (Cossa et al., 2009, Heimbürger et al., 2010).

A través de este estudio se conocerá la distribución de HgT y MeHg en los sedimentos de la plataforma central del Perú que se encuentran bajo la influencia de una alta productividad y una Zona de Mínimo de Oxígeno. Se profundizará en los factores que modulan el ciclaje del Hg y la metilación lo cual es clave para comprender el potencial de bioacumulación y transferencia trófica.

## **2. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACION**

### **2.1. Planteamiento del problema**

El ciclo y las transformaciones del mercurio (Hg) en el ambiente acuático es complejo y puede ocurrir en muchas formas, las cuales dependen de las condiciones de óxido – reducción. Una de las formas orgánicas más abundantes es el metilmercurio (MeHg que en este estudio corresponde a la forma MMHg) que es un compuesto organometálico neurotóxico que emerge en condiciones anaeróbicas mediado por microorganismos acoplando el ciclo de la MO y el ciclo del Hg inorgánico. El MeHg presenta una clara acumulación en las cadenas alimenticias ya que tiene un fácil ingreso a las membranas celulares por su carácter lipofílico (Mason et al., 1995a).

El MeHg es solo una pequeña fracción del Hg total (2-35%, Sunderland et al., 2009). Las mayores formaciones ocurren en el océano por debajo de la capa de mezcla en ambientes hipóxicos, aunque recientes investigaciones también indican que el dimetilmercurio (DMHg) puede formarse en ambientes oxigenados (Mason et al., 1995b; Cossa et al., 1994, Mason et al., 1998, Monperrus et al. 2007).

Se ha estudiado la biogeoquímica del Hg y bioacumulación de MMHg como la principal forma orgánica acumulable en ambientes someros como bahías, estuarios y la plataforma continental y está modulado por la biodisponibilidad del Hg inorgánico y por las actividades microbianas que a su vez se encuentran afectadas por los cambios en la biogeoquímica de los sedimentos y gradientes de productividad (Cossa et al., 1996; Mason et al., 1999, Hollweg et al 2009).

El origen del MeHg marino aún no se ha resuelto totalmente y depende de los procesos de formación y degradación que ocurren a diferentes escalas de tiempo y espacio. Las variaciones biogeoquímicas en el medio ambiente son las que determinan el balance entre estos procesos, explicando porque hay zonas de producción o de acumulación (Mason et al, 1998, Monperrus et al. 2007, comunicación personal con el Dr. Point). Los sedimentos se han reconocido como una fuente importante de producción de MeHg y existen factores macro/microbiológicos que controlan su producción y movilización dentro de los sedimentos (Hammerschmidt y Fitzgerald, 2004).

Los ambientes de alta productividad y bajo oxígeno, por ejemplo, asociados a una Zona de Mínimo Oxígeno (ZMO) y en ambientes de afloramiento costero se consideran como ambientes con altas tasas de metilación de Hg. Perfiles de MeHg obtenidos en el océano abierto muestran la acumulación en la ZMO (Cossa et al., 2009, Heimbürger et al., 2010, 2015).

Sin embargo, existen muchos vacíos en el conocimiento de los procesos y variables que intervienen y favorecen su producción y acumulación.

Por ello, la presente investigación busca avanzar en la comprensión de aspectos claves del ciclo de Hg en ambientes deficientes de oxígeno del margen continental conocido por la presencia de una ZMO. El estudio permitirá responder preguntas como: ¿Qué concentración de HgT y MeHg presentan los sedimentos en la plataforma central del sistema de afloramiento peruano? ¿Cuáles son los factores que controlan esta distribución del HgT y MeHg? ¿Existe una mayor metilación en sedimentos bajo condiciones de ZMO más intensa? ¿Existen sedimentos prístinos

y/o señales potenciales de influencia antrópica en la acumulación de HgT en los sedimentos de Perú y cuál es el papel de la infauna bentónica sobre la metilación del Hg?

## **2.2. Marco teórico**

### **2.2.1. Generalidades del SCH**

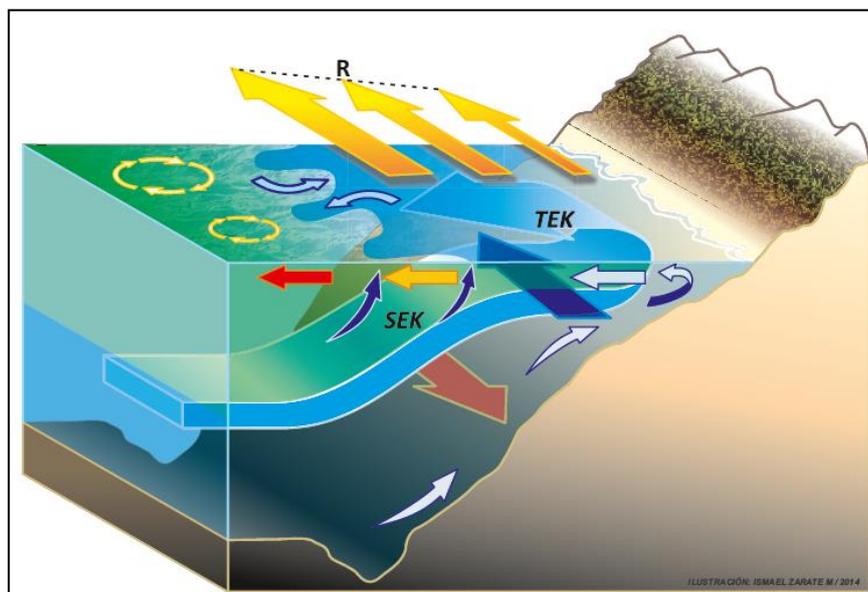
El sistema de la corriente de Humboldt (SCH) o también llamado sistema de la corriente Chile-Perú, está localizado en el Pacífico Sur Este y se extiende desde 42°S (costa central de Chile) hasta los 4 - 5°S (norte de Perú), (Montecino y Lange, 2009, Quiñones et al., 2010). Asociado a la corriente de Humboldt se desarrolla un ecosistema de afloramiento de borde oriental (EBUE) que a diferencia de otros EBUEs (California, Benguela y Canarias) presenta características de i) un intenso y permanente afloramiento costero y productividad biológica, ii) una fuerte variabilidad interanual en sus diferentes fases del ENSO (Niño y Niña) y iii) una ZMO de las más someras y a su vez más extensas a nivel global (Quiñones et al., 2010; Paulmier y Ruiz-Pino, 2009). Por su parte presenta una alta productividad de peces por unidad de área, más que en cualquier otra región a nivel global donde representa menos del 1% y tiene alrededor del 10% de las capturas a nivel global, es decir 10 veces más el tonelaje con respecto a otros sistemas (Chavez et al., 2008, Bakun y Weeks, 2008).

El SCH es altamente dinámico a diferentes escalas espaciales y temporales, presenta una intensa actividad biogeoquímica caracterizándose por una significativa pérdida de nitrógeno por desnitrificación / anammox, condición de muy bajo pH – lo que confiere su característica de acidificación y producción de

gases invernaderos como DMS, N<sub>2</sub>O así como ser considerada fuente de CO<sub>2</sub> hacia la atmósfera (Chavéz et al., 2008; Quiñones et al., 2010; Graco, 2010).

### 2.2.1.1. *Productividad primaria del SCH frente a Perú*

La acción de vientos paralelos a la costa, influidos por la fuerza Coriolis provoca la divergencia de aguas superficiales desde la costa hacia mar adentro, cuyo transporte es perpendicular a la costa (transporte Ekman). Estas aguas son reemplazadas por agua subsuperficial (50-150m), dando lugar al proceso de afloramiento de aguas, con características de ser ricas en nutrientes y deficientes en oxígeno (Chavez y Messié, 2009, Gutiérrez et al., 2014), ver figura 1.



**Figura 1.** Diagrama conceptual de la circulación del sistema de afloramiento costero peruano, la rotación de los vientos (R) cercanos producen el transporte Ekman (TEK), mientras que los vientos alejados a la costa la (SEK) (Gutiérrez et al., 2014).

Los principales centros de afloramientos a lo largo de Perú se encuentran entre los 4-6°S, 7-9°S, 11-13°S y 14-16°S (Zuta y Guillen 1970, Rojas de Mendiola 1981). En estas áreas se observa una alta disponibilidad de nutrientes durante todo el año, aunque con mayor intensidad en invierno. Resultado de esta disponibilidad

de nutrientes se genera una alta productividad primaria (hasta  $1\text{ kg Cm}^{-2}\text{ año}^{-1}$ ), máxima en verano-otoño, disminuyendo en invierno y nuevamente incrementándose en primavera (Graco et al., 2007, Echevin et al., 2008).

El desfase entre el viento, como forzante del afloramiento y la productividad, puede ser por la dinámica de la profundidad de capa de mezcla y radiación solar (Zuta y Guillén, 1970, Guillén y Calienes, 1981). Además, el Fe a través de modelos se indica como un nutriente limitante en invierno lo cual podría determinar la menor productividad durante ese período (Echevin et al., 2008).

#### ***2.2.1.2. El Niño y la variabilidad climática***

El fenómeno conocido como El Niño se reconoce como de gran escala que involucra en forma esencial la interacción entre la atmósfera y el océano Pacífico, denominándose El Niño-Oscilación del Sur (ENOS). En la actualidad existen diferentes tipos de El Niño, Canónico, Modoki y recientemente se ha identificado en Perú El Niño Costero diferenciándose por el origen del forzamiento, ya sea remoto o local y por su parte pudiendo afectar en diferentes intensidades a Perú como a otros países de la región y con efectos a mayor escala producto de las teleconexiones. Entre los cambios que afecta el Niño en la zona costera se da el patrón de los vientos alisios, que pueden intensificarse o debilitarse, y la profundidad de la termoclina que se profundiza lo cual igualmente puede observarse en la nutriclina y oxiclina resultado de la conexión con el ecuador y la propagación de ondas Kelvin de hundimiento (cálidas) a la costa (Echevin et al., 2014, IGP 2014).

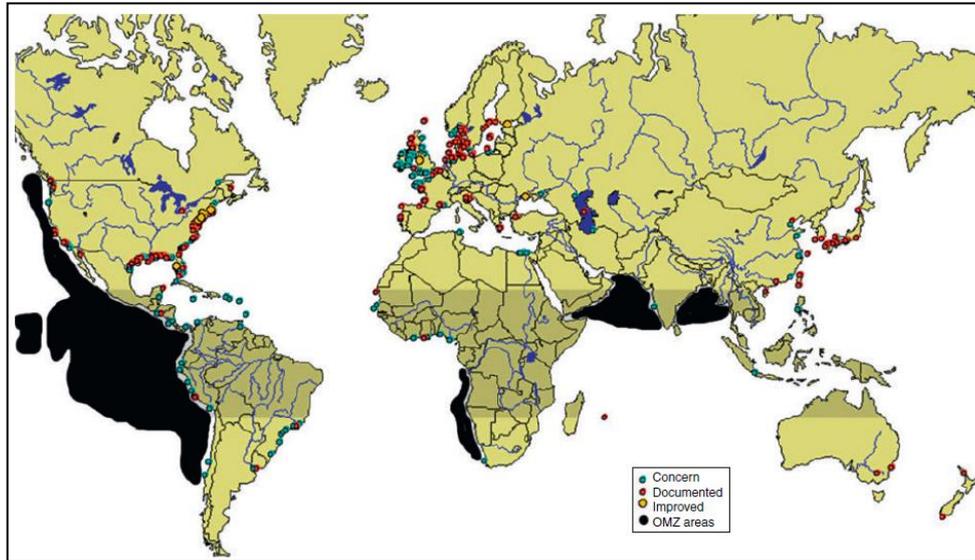
La variabilidad más importante que explica la varianza del sistema SCH es la variabilidad interanual, representada principalmente por el ciclo ENOS, principalmente por su fase cálida EN (Chavez y Messié, 2009). EN determina el incremento de las temperaturas superficiales del mar (llegando a anomalías de más de 4-5°C), mayor salinidad y con menos concentración de nutrientes que lo normal (por un período mayor de 3 meses consecutivos), resultando en una reducción en la producción primaria por cambios en la condición química del afloramiento costero y con grandes efectos negativos sobre la captura de peces con gran impacto social y económico (Barber y Chavez, 1983, Bakun y Weeks 2008, Chavez et al., 2008).

También se observa una importante variabilidad intraestacional, que se incrementa hacia el sur donde el efecto del EN es menor (Chavez y Messié, 2009). Por su parte también existen trabajos recientes que muestran indicios de una importante variabilidad estacional e intraestacional siendo la variabilidad temporal del sistema y en particular frente a Perú más compleja de lo pensado, cuya comprensión es fundamental para la dinámica del afloramiento costero (Graco et al, 2017).

#### **2.2.1.3. ZMO: somera, intensa y extensa**

Las zonas de mínimo oxígeno (ZMOs), son consideradas como vestigios de océanos anóxicos primitivos, presentando bajas concentraciones naturales de oxígeno disuelto (OD) ocupando alrededor del 8% de la superficie total de los océanos y 1% del volumen de los océanos globales, de acuerdo al Atlas oceánico mundial 2001. Existe a su vez en el contexto del cambio climático una tendencia a

la expansión de las ZMOs tanto horizontal como verticalmente (Paulmier y Ruiz-Pino, 2009, Ulloa y Pantoja 2009, Stramma et al., 2008, 2010), figura 2.



**Figura 2.** Distribución global de las ZMOs y áreas hipóxicas (tomada de Díaz y Breitburg, 2009. Basada en Díaz y Rosenberg, 2008, Helly y Levin, 2004 y Selman et al., 2008).

En efecto, el cambio climático favorece que el sistema sea más susceptible al desarrollo de condiciones deficientes de oxígeno (hipóxicas,  $OD < 2 \text{ml.L}^{-1}$ ), por efectos en la estratificación de la columna de agua, disminución de la solubilidad del oxígeno y cambios en las tasas de mineralización (Kamykowski y Zentara 1990, Díaz y Rosenberg, 2008, Díaz y Breitburg, 2009).

Las ZMOs ( $OD < 0.5 \text{ml.L}^{-1}$  ( $< 20 \mu\text{M}$ ),  $\sim 7.5\%$  saturación) se forman debido a una pobre ventilación, lenta circulación, aguas viejas con largos tiempos de residencia y una alta demanda de oxígeno por la respiración microbiana de la materia orgánica (Díaz y Rosenberg, 1995; Levin et al., 2000; Levin 2003; Helly y Levin 2004, Graco et al., 2007, Fuenzalida et al., 2009).

Frente a Perú la ZMO es somera (~10m), extensa (~700m) e intensa ( $<0.2 \text{ mL.L}^{-1}$ ) cubriendo la plataforma en forma permanente (durante todo el año) (Helly y Levin 2004, Gutiérrez et al., 2008, Ledesma et al., 2011, Fuenzalida et al., 2009). Por su parte presenta variaciones latitudinales, con la distancia a la costa y el gradiente batimétrico (Gutiérrez et al., 2006) y en períodos no Niño suele ser más somera en verano (Gutiérrez et al., 2005). En presencia de El Niño, el límite superior de la ZMO se profundiza más allá de los 100m siendo más significativo durante Niños extraordinarios como el 1997-1998 (Levin et al., 2002), mientras en períodos no Niño se encuentra alrededor de 30-50m e incluso por encima de los 10 m interceptando la zona eufótica (Graco et al., 2006).

Aun es incierta cuál será la evolución futura de la ZMO en el Perú, en particular en la zona costera. A nivel oceánico existen evidencias de una tendencia a expandirse tanto horizontal como verticalmente (Paulmier y Ruiz-Pino, 2009; Ulloa y Pantoja 2009; Stramma et al., 2008, 2010). Sin embargo, en la zona costera hay estudios recientes que no son tan concluyentes, pudiendo incluso oxigenarse (Graco et al., 2017).

Datos registrados por IMARPE, desde el 1960 hasta el 2010 – han permitido realizar una climatología del oxígeno y de la ZMO ( $< 20\mu\text{M}$ ) que muestra la presencia de una ZMO somera en la plataforma central del Perú, entre los  $9^{\circ}$ - $15^{\circ}\text{S}$ , que coincide con los centros de alta productividad y en consecuencia una alta carga de materia orgánica y alta demanda de oxígeno por la continua remineralización. Esta ZMO se observa cubriendo gran parte de la amplia plataforma, pudiendo alcanzar profundidades de 10-50m y afectar las partes más someras del bentos (Gutiérrez et al., 2008). Por su parte se observan diferentes eventos de oxigenación

en la columna de agua algunos asociados con los eventos El Niño y el forzamiento remoto, aunque no explican totalmente los cambios de oxígeno que se observan en forma recurrente (Graco et al., 2017). En el norte, el límite superior de la ZMO se encuentra por debajo de los 200m debido al ingreso de aguas ricas en oxígeno de la corriente de Cromwell, lo cual incluso puede ampliarse durante El Niño (Zuta y Guillen 1970; Rojas de Mendiola 1981; Gutiérrez et al., 2014).

#### ***2.2.1.4. El fondo marino, invertebrados y bacterias gigantes***

Gran parte de la MO generada en las capas superiores del océano escapa a los diversos procesos de mineralización y reciclaje en la columna de agua y alcanza el sedimento, principalmente en forma de fitodetritus, pellet fecales y restos de organismos. Por lo tanto, los sedimentos son ricos en carbono orgánico y se generan altas tasa de re-mineralización tanto en la interfase agua-sedimento como en el sedimento mismo, desarrollándose condiciones hipóxicas e incluso anóxicas (Henrichs y Farrington, 1984). El principal tipo de sedimento del fondo marino peruano es limoso y arcilloso y los contenidos de carbono orgánico se encuentran entre 5-12% y de materia orgánica total (MOT) entre 9 y 15% (Delgado et al., 1988, Velazco et al., 2007, 2012).

En el fondo marino, la ZMO, intercepta los márgenes continentales determinando condiciones que afectan los gradientes biogeoquímicos e influyen en las propiedades y procesos de los sedimentos y las comunidades biológicas que se desarrollan como los invertebrados y las bacterias filamentosas gigantes (Helly y Levin 2004). Los organismos bentónicos (macrobentos y meiobentos) son

tolerantes a condiciones con adaptaciones morfológicas y fisiológicas (Levin 2003), siendo el meiobentos más tolerante a las depleciones de OD que el macrobentos.

La estructura comunitaria del bentos, modulada por dos grandes forzantes como es el OD del fondo y el alimento disponible (MO lábil), suele estar caracterizada por organismos relativamente pequeños, con altas dominancias y relativo bajo número de especies. Por lo general el macrobentos es poco diverso y de baja biomasa en ambientes hipóxicos, pudiendo observarse algunos crustáceos, anélidos, equinodermos y moluscos pero el grupo más dominante es el de poliquetos (Rosenberg et al., 1983; Rowe, 1985, Arntz et al., 1991), y en especial la familia Spionidae (Levin, 2003). En el caso de la meiofauna los grupos dominantes en los sistemas bentónicos costeros e hipóxicos son nemátodos y foraminíferos (Neira et al., 2001, Aramayo, 2012, 2015).

Por su parte un componente particular es la presencia de las bacterias gigantes sulfuro-oxidantes y nitrato-reductoras, como *Thioploca* spp. y *Beggiatoa* sp, actualmente denominados *Candidatus Marithioploca* y *Candidatus Maribeggiatoa*, respectivamente, suele ser un componente procariótico característico importante en el reciclaje de la MO, porque las condiciones son altamente reductoras y la principal vía oxidativa es la sulfato reducción (Henrichs y Farrington, 1984, Levin 2003, Gutiérrez et al., 1999, 2006, 2008, Salman et al., 2011). En el caso del SCH cubren áreas de 100,000 km<sup>2</sup>, desde los 6°S-37°S frente las costas de Perú y Chile, siendo uno de las mayores extensiones de sedimentos reducidos en el mundo y actualmente denominado Sulfureto de Humboldt (Gallardo, 1977a, b, Gallardo et al., 2013a, b). En este ambiente *Thioploca* spp domina constituyendo la comunidad de bacterias visibles más grande del mundo,

oxidando el sulfuro de hidrógeno, como vía metabólica, frente a las costas oeste de Sur América (Gallardo, 1977a, b). Estas bacterias son de naturaleza sulfuro–oxidante nitrato – reductora, que cumple un rol significativo en el acoplamiento en los ciclos de C, N y S en áreas de alta productividad con deficiencias en oxígeno como son las ZMOs, contribuyendo a las pérdidas de N (denitrificación) donde el DNRA, es un proceso importante en el ciclo del N y una fuente de amonio sobre la plataforma continental (Otte et al., 1999).

### **2.2.2. *El mercurio y metilmercurio***

El Mercurio (Hg), tiene un número atómico de 80, peso atómico de 200.59 una, una temperatura de fusión de  $-38.8^{\circ}\text{C}$  y un punto de ebullición de  $356.6^{\circ}\text{C}$ . Es el único elemento químico que a temperatura y presión del ambiente ( $20^{\circ}\text{C}$  y 1atm) es líquido. Presenta 3 estados de oxidación Hg (0), Hg (I) y Hg (II), además presenta siete isótopos estables:  $^{196}\text{Hg}$  (0.16%),  $^{198}\text{Hg}$  (10%),  $^{199}\text{Hg}$  (16.9%),  $^{200}\text{Hg}$  (23.1%),  $^{201}\text{Hg}$  (13.2%),  $^{202}\text{Hg}$ (29.7%) y  $^{204}\text{Hg}$ (6.82%) con una masa relativa de ~ 4% (Mejia et al., 2010).

Su forma orgánica, el metilmercurio es neurotóxico (monometilmercurio,  $\text{CH}_3\text{Hg}$ ), y biacumulable en la cadena alimenticia, (Blum et al., 2014). Se resume en la tabla 1 las características fisicoquímicas del Hg.

**Tabla 1.** Características fisicoquímicas del Hg.

<b>Características del Hg</b>	
<b>Densidad</b>	13.6 g.cm <sup>-3</sup>
<b>Temperatura ambiental, 20°C</b>	Es líquido
<b>Temperatura de Fusión</b>	-38.8°C
<b>Temperatura de Ebullición</b>	356.6°C
<b>Presión de vapor</b>	0.16 Pa
<b>Formas químicas</b>	Disuelta / particulado Líquida / gaseosa Inorgánica / orgánica
<b>Número atómico</b>	80
<b>Peso atómico</b>	200.59 uma
<b>Isotopos estables</b>	196,198, 199, 200, 201, 202, 204
<b>Isotopos radiactivos</b>	194,195, 197, 203
<b>Configuración electrónica</b>	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
<b>Estados de oxidación</b>	Hg(0), Hg(I) y Hg(II)

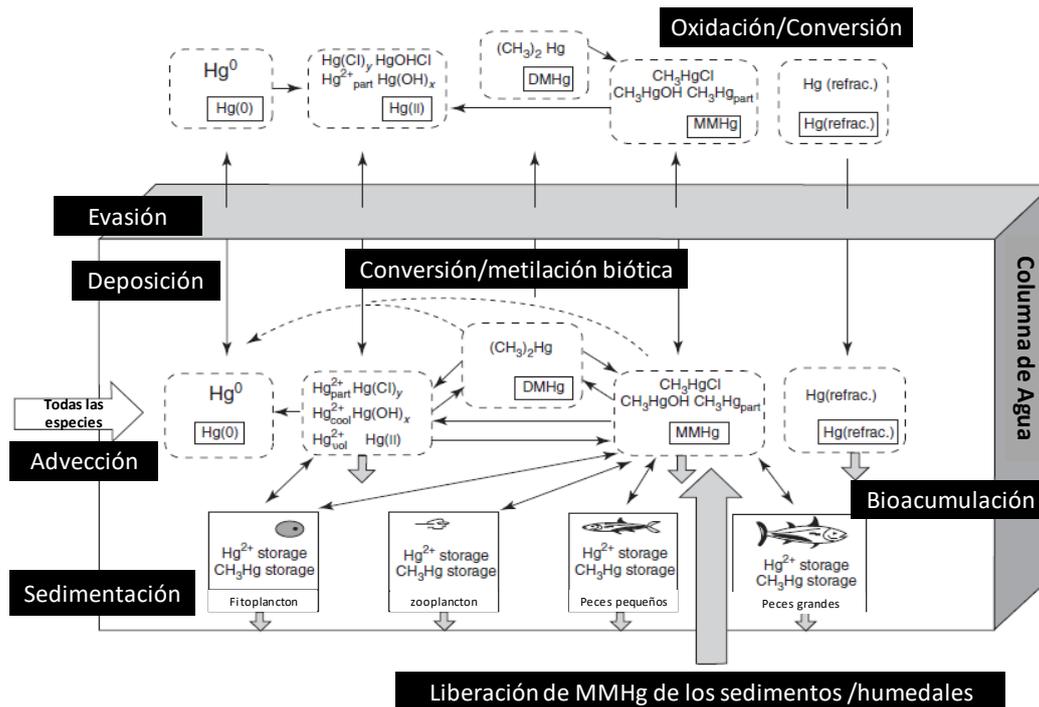
El ciclo biogeoquímico del Hg involucra transporte, deposición hacia los océanos y tierra y revalorización, es decir este acoplado en los 3 compartimentos (atmósfera, corteza terrestre y ambientes acuáticos). La forma elemental Hg (0) es la forma dominante en la atmósfera mientras que solo 1% es Hg gaseoso divalente también llamado mercurio gaseoso reactivo. El Hg particulado y el Hg (II), por su naturaleza electrofílica, es la forma que domina el flujo entre atmósfera - corteza terrestre - ambientes acuáticos, es decir el Hg entra al ecosistema como Hg (II), donde la atmósfera y los océanos cumplen un rol importante en la distribución y redistribución del Hg (Fitzgerald y Lamborg, 2007, Leopold et al., 2010).

El Hg está presente en la corteza terrestre, en forma de cinabrio (HgS), puede acoplarse a los diferentes compartimentos, en la atmósfera se encuentra alrededor del 95% en su forma elemental Hg (0), el resto es de partículas iónicas de Hg (II). El Hg (0) puede ser oxidado a Hg (II) y un 60% de esta forma oxidada es depositada en los ambientes terrestres y acuáticos (Fitzgerald y Lamborg, 2007). Al

presentar tres estados de oxidación en los ambientes acuáticos pueden experimentar transformaciones inorgánicas (en forma de sales mercuricas inorgánicas) y orgánicas (compuestos organomercuricos). El Hg es reactivo y puede ser relativamente fácil convertirse entre los dos estados de oxidación, donde el Hg(II) puede reducirse a Hg (0), el cual puede nuevamente retornar a la atmósfera (por evaporación) y solo una porción es exportada a los sedimentos.

Las principales fuentes naturales de Hg a los océanos abiertos son por las deposiciones atmosféricas de las partículas secas (sin presencia de lluvias) y húmedas (con presencia de lluvias) (Mason y Sheu, 2002). Para que la metilación ocurra, el ambiente debe tener moléculas donadoras del grupo metil y fracciones de Hg que se convierten a MeHg; no solo depende de la cantidad de Hg depositado en la superficie de los océanos.

En el ambiente acuático las formas orgánicas metiladas son el MMHg y DMHg, donde este último es muy volátil e insoluble y puede convertirse a MMHg o retornar a la atmósfera. La forma orgánica (MeHg) tiene una gran importancia por su toxicidad y porque puede ser más fácilmente biodisponible para bioacumularse en la biota, ya que puede atravesar las membranas biológicas con facilidad y biomagnificarse en la cadena trófica (Hudson et al., 1994, Mason et al., 1995a, Morel et al., 1998) (ver figura 3).



**Figura 3.** Ciclo del Hg (Adaptado de Hudson et al., 1994).

### 2.2.2.1. Fuentes naturales y antrópicas de mercurio

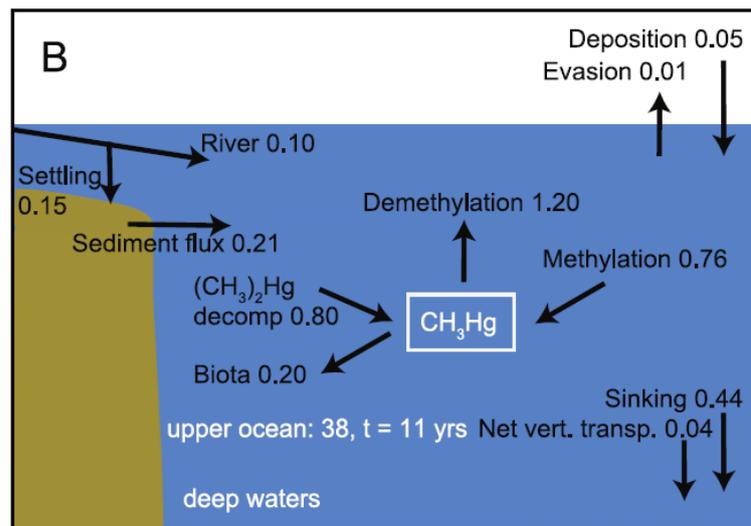
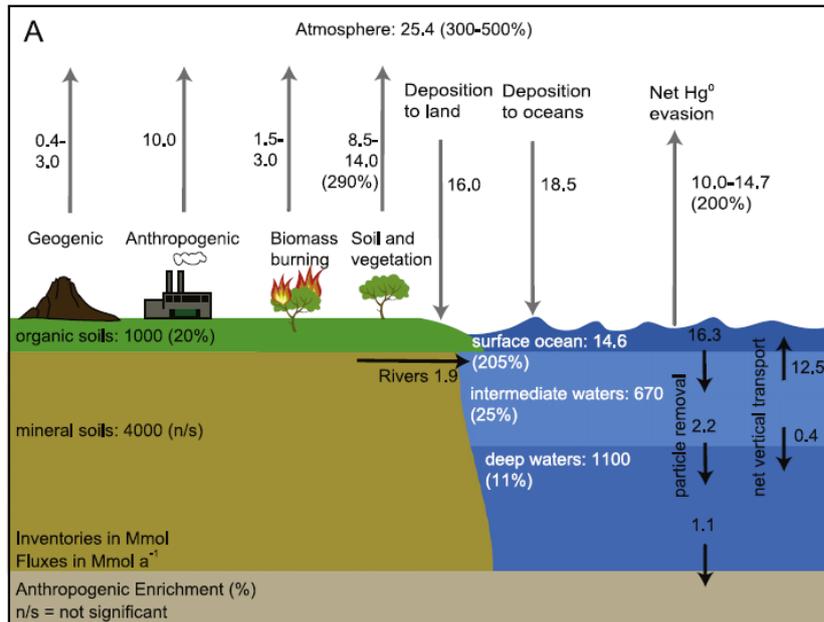
El Hg es un elemento traza y tiene fuentes naturales: como el vulcanismo ( $23Mmol. año^{-1}$ ), fuentes hidrotermales ( $360 t. año^{-1}$ ) y fuentes antropogénicas como actividades industriales, la minería y quema de combustibles fósiles principalmente (UNEP, 2013) y los flujos naturales de Hg a la atmósfera es pequeño comparado con las emisiones antropogénicas (Mason et al., 1994, Fitzgerald et al., 1998, Selin 2009).

En el modelo planteado por Mason, Fitzgerald, y Morel, llamado “MFM”, se indica que el ciclo global del Hg ha sido perturbado por las actividades antropogénicas (Mason et al., 1994). Las fuentes naturales como antropogénicas ingresan a la atmosfera. Siendo el 70 – 80% de las emisiones de origen

antropogénicas. La mitad ( $20\text{M mol. año}^{-1}$ ) de las emisiones antropogénicas ingresa al ciclo global atmosférico mientras que la otra mitad es depositada local o regionalmente que no contribuye al pool de Hg en la atmósfera (Mason et al., 1994) mucho del Hg depositado a los océanos nuevamente es reciclado a la atmósfera. Estas reemisiones hacia la atmósfera pueden ser tanto naturales como antropogénicas con rangos de  $2500\text{-}4100\text{ t.año}^{-1}$  (Selin et al., 2008).

Desde los últimos cien años (1890-1990) las emisiones antropogénicas se han triplicado desde las condiciones preindustriales, donde sobre el período de 100 años los ingresos a la atmósfera fueron de  $1000\text{Mmol}$  de Hg (Fitzgerald y Lamborg, 2007). El modelo también indica que, si las emisiones por causas antropogénicas cesaran mañana, las cargas antropogénicas no podrían ser eliminadas después de 15 a 20 años. Por lo tanto, las oxidaciones atmosféricas de Hg (0), podrían continuar proporcionando Hg reactivo para su metilación en los ambientes acuáticos. En este contexto la situación actual del estudio del MeHg en los océanos es aún insuficiente, para la comprensión de la biogeoquímica del Hg. (Mason et al., 1994, Fitzgerald y Lamborg, 2007).

Un estudio de Mason et al., 2012, menciona que la principal fuente de Hg a los océanos abiertos es a través de las deposiciones atmosféricas, mientras que por otro lado la producción y acumulación de MeHg, se derivan de las producciones *in situ* dentro de la capa mezcla (encima de una termoclina permanente,  $<1000\text{ m}$ ), que también aportaría a los flujos hacia a la atmósfera. La figura 4 muestra que estudios más recientes indican que desde la revolución industrial se han emitido más de  $35,000\text{t}$  de Hg (Sun et al., 2016).



**Figura 4.** Flujos del Hg. A. Flujos (M.mol.año<sup>-1</sup>) por efectos naturales y antropogénicos de las del último siglo. B. Almacén general de las fuentes de metilación del Hg sobre aguas superficiales capa de mezcla. Tomado de Mason et al., 2012 basado en Soerensen et al., 2010; Selin et al., 2008; Sunderland y Mason, 2007; Holmes et al., 2010; Smith - Downey et al., 2010.

### ***2.2.2.2. El mercurio total y metilmercurio en ambientes marinos***

Toxicológicamente la metilación del Hg inorgánico (en sus forma de MMHg) es la más importante transformación que afecta el comportamiento y fases del mercurio total (HgT) en el ecosistema acuático (Fitzgerald y Lamborg, 2007). La producción neta de MMHg (CH<sub>3</sub>Hg) es el resultado del balance entre metilación (formación) y demetilación (degradación) y varía en ecosistemas marinos y en ambientes con diferente grado de oxigenación. La metilación de Hg en la columna de agua es una fuente significativa de MMHg. (Lehnherr et al., 2011).

La distribución de las concentraciones de MeHg en los océanos refleja las deposiciones atmosféricas de Hg (II), la actividad microbiana y las tasas de demetilación (Benoit et al., 2003).

Altas concentraciones de MeHg se han reportado en los ecosistemas marinos, como el océano Ártico, derivados de interacciones biogeoquímicas, deposiciones y procesos fotoquímicos (Lehnherr, et al., 2011). Es un ambiente muy relevante porque no existen fuentes antropogénicas locales a profundidades medias y profundas el mayor porcentaje de Hg total es de MMHg (66%) sugiriendo que existe una alta actividad de metilación de Hg (II).

Por su parte avance en las técnicas de medición en base a composición isotópica de Hg indican que en el ambiente Ártico una fracción de masa independiente (MIF) decrece con un incremento latitudinal y la cobertura de hielo reduce la fotodegradación del MeHg en la superficie del Ártico con un incremento potencial en la incorporación en organismos y su biomagnificación (Point et al., 2011).

Kirk et al., 2008 indica que en el Ártico, a profundidades medias y profundas, el mayor porcentaje de HgT es MMHg (66%) De esta manera las distribuciones de las concentraciones de MeHg en los océanos reflejan, las deposiciones atmosféricas de Hg (II), actividades microbiales y las tasas de demetilación (Benoit et al., 2003) por otro lado también se ha reportado que a profundidades más someras (150-200m) por encima de la picnoclina concentraciones mayores de MeHg esto puede ser causado por una fuente de Hg inorgánico de los ríos (Heimbürger et al., 2015).

### ***2.2.2.3. El Mercurio en el Perú***

El Perú, presenta antecedentes de utilización del cinabrio, Huancavelica (Cooke et al, 2009) como también en la minería artesanal de oro, donde Madre de Dios es el departamento donde se realiza la mayor producción de oro (>70%) utilizando principalmente amalgación con el mercurio (Kuramoto, 2002), además de los yacimientos naturales de mercurio (Brooks, 2007).

Las principales áreas marinas con alto impacto de contaminación son la bahía de Callao, por la descarga del río Rímac (desechos domésticos e industriales y pesqueros) como también los puertos de Pisco por sus descargas de la industria pesquera. En la Bahía Callao, Castañeda, (1980) indica severos impactos de ingreso de Hg al océano por el río Rímac. Registraron valores máximos en otros metales pesados como cobre, plomo, zinc y cadmio frente a las descargas y disminuyeron alejándose de la costa. Un reporte interno de IMARPE, 2017 indican que la zona de la bahía Callao frente a la Isla san Lorenzo, valores que superan los valores estándares de Hg establecidos por Canadá para los sedimentos marinos (Las

directrices de calidad ambiental de Canadá (CEQG) en sus siglas en Ingles (Canadian Enviromental Quality Guidelines) en promedio los niveles de Hg fueron 410ng/g, mayores a los niveles efecto umbral (TELs) pero menores a los niveles de efecto probable (PELs), que serán luego discutidos. (CCME, 1999)

Si bien en el Perú no existen estadísticas confiables en las cantidades de mercurio usados y liberados al ambiente, se estima que mucho de las actividades pueden llegar a cantidades de toneladas por año, por ejemplo un reporte del Ministerio del Ambiente del Perú (MINAM, 2017) en el marco del convenio de Minamata (firmado desde el 2013 y ratificado para el Perú, con el objetivo principal es la “Protección de la salud humana y el medio ambientales de la emisiones antropogénicas y liberaciones de Hg y compuestos de Hg”) informa acerca de la empresa QUIMPAC S.A (en Callao y Paramonga) que aun trabaja con plantas cloro álcali, para la producción de soda caustica, cloro, sales para uso industrial y doméstico. Donde a la fecha cuentan con alrededor de 174.4 toneladas de Hg, que se encuentras en sus celdas almacenadas y se proyectan que en el año 2030 recién estarían desmanteladas.

#### ***2.2.2.4. Bioacumulación y Biomagnificación***

Existe una gran preocupación a nivel mundial de la exposición del Hg en su forma de MeHg, a la salud humana ya que este compuesto es altamente tóxico y acumulable en los organismos marinos y puede ser transferido mediante la alimentación. Se sugiere que cerca de 95% de Hg en peces e invertebrados es en forma de MeHg (Bloom, 1992).

Los organismos marinos pueden absorber una sustancia tóxica como el MeHg a una tasa mucho mayor a la que este compuesto puede ser eliminado por las actividades metabólicas, y se almacenara en las células (organismos unicelulares, como el plancton) o en los tejidos de los organismos (organismos pluricelulares, como moluscos). Así la bioacumulación consiste en la capacidad de los organismos puedan acumular selectivamente los contaminantes en sus células-tejidos, respecto a las concentraciones existentes en el medio en que habitan (Mason. 2002).

La biomagnificación es muy conocida, desde el punto de vista de que el Hg puede transferirse de un nivel trófico a un siguiente nivel trófico superior dando como resultado mayores concentraciones de Hg del depredador comparado con su presa (Kidd et al., 2012).

Así el MeHg puede bioacumularse potencialmente y biomagnificarse. Por ejemplo, en el ambiente tienen límites de detección de  $0.05\text{ng.L}^{-1}$  llegando a bioacumularse en el plancton y biomagnificarse en la cadena trófica llegando hasta  $1\text{mg.Kg}^{-1}$  en peces (Hintelmann, 2010).

### **2.2.3. Factores que afectan la metilación del mercurio**

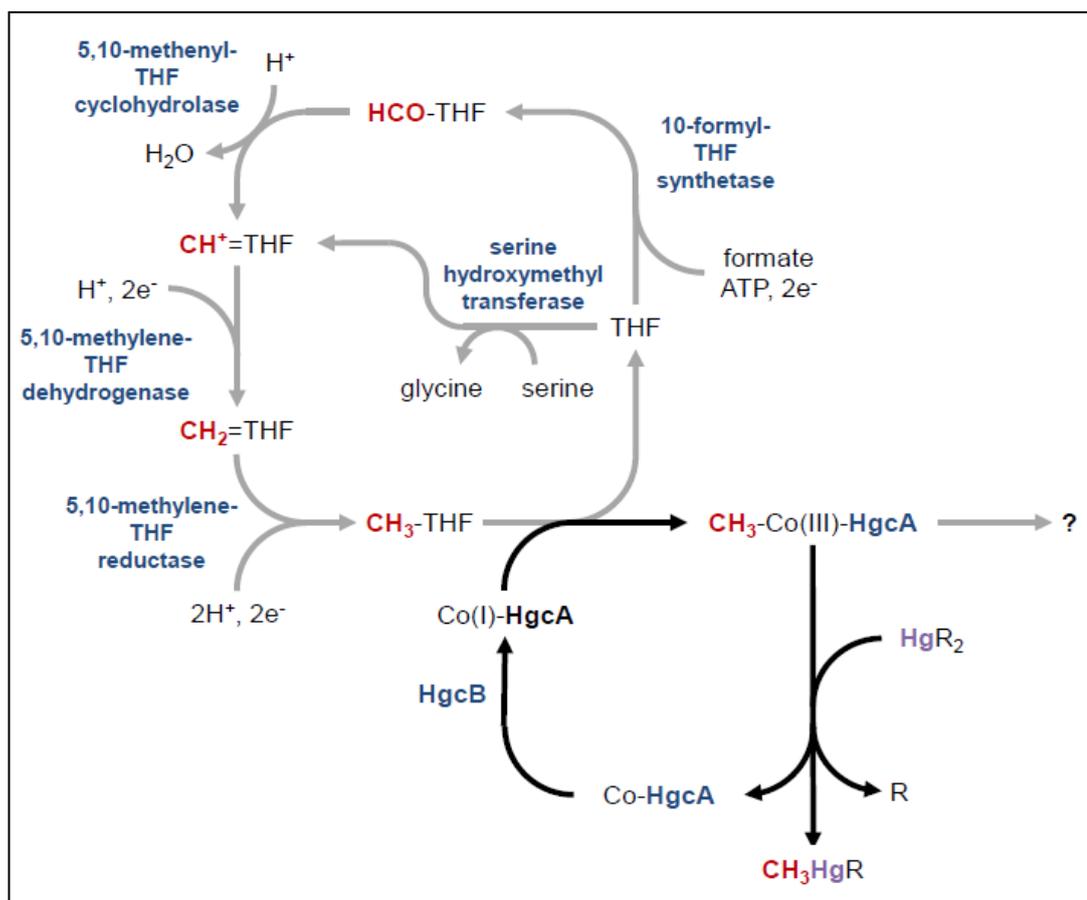
Para que la metilación ocurra, el ambiente debe tener moléculas donadoras del grupo metil de este modo la producción y biogeoquímica de MeHg es muy compleja pero abordable desde diferentes estudios *in situ* en laboratorio como las mediciones en el campo.

Se ha reconocido que la metilación aumenta al incrementarse la temperatura y la disponibilidad del Hg como de otros metales. Sin embargo, estudios en sedimentos marinos frente al Sur de China indicaron que las concentraciones de

MeHg no se encuentran correlacionadas directamente con las concentraciones de Hg total y Hg (II), ya que existen otros factores que pueden favorecer o disminuir la disponibilidad del Hg (II) a las bacterias sulfato reductoras y reductoras de hierro como son los parámetros de pH, MO y los sulfatos y sulfuros (Kannan y Falandysz, 1998, Benoit et al., 1999). Aunque mucho del conocimiento de los factores que afectan su distribución y ciclaje todavía es incompleto (Hintelmann, 2010).

En la metilación abiótica se ha planteado que en ambientes marinos la transmetilación, tiene lugar, compuesto como estaño, yodo, ácido fúlvico ceden su grupo metil al Hg, pero es en sí la materia húmica del MOD/MOP potencialmente donadoras del grupo metil (Weber, 1993). Por otro lado la metilación biótica microbiana de MeHg está realizada principalmente por bacterias sulfato-reductoras, aunque también se ha postulado la posibilidad que otro tipo de bacterias tienen la capacidad de metilar como las bacterias ferro – reductoras o metanogénicas (Kerin et al., 2006, Wood et al., 1968) aunque ya Parks et al., 2013 identifica los genes específicos *hgc A* (presente en la proteína cíclica) y *hgc B* (presente en la ferredoxina).

La metilación ocurre intracelularmente, en aquellas bacterias que presenta este gen específico para codificar una proteína cíclica y ferredoxina que sirve como portadora de metil y donadora de electrones respectivamente (Parks et al. 2013), (Figura 5). Una vez el MeHg es producido puede ser excretado por las bacterias sulfato reductoras, y el MeHg si une fácilmente a ligandos como pueden ser la membrana de las células del fitoplancton y entrando de esta manera a la cadena alimenticia (Mason et al. 1996, Leopold et al., 2010).



**Figura 5.** Mecanismos de metilación del Hg en bacterias sulfatoreductoras, (Tomado de Parks et al 2013., basado en Choi et al., 1994).

### 2.2.3.1. Mercurio y Zonas de Mínimo Oxígeno (ZMO)

La formación de MeHg se postuló inicialmente que ocurría dentro de los 20m de la superficie de los océanos, donde se encontrarían las mayores concentraciones de mercurio inorgánico, es decir se atribuía directamente al flujo de la atmósfera (Williams y Weiss, 1973). Sin embargo, investigaciones posteriores concluyeron que gran parte de la producción de MeHg (60-80%) ocurre en aguas subsuperficiales donde las concentraciones de oxígeno son mínimas y resultan de la re mineralización del carbono orgánico (Mason y Fitzgerald. 1990, Kirk et al., 2008). Las mayores formaciones de MMHg así como DMHg suelen ocurrir a

mayores profundidades, y se suelen encontrar bajas concentraciones en las superficie ya que existe una rápida pérdida por fotodegradación (Monperrus et al., 2007), estimándose altas tasas de descomposición de DMHg a MMHg.

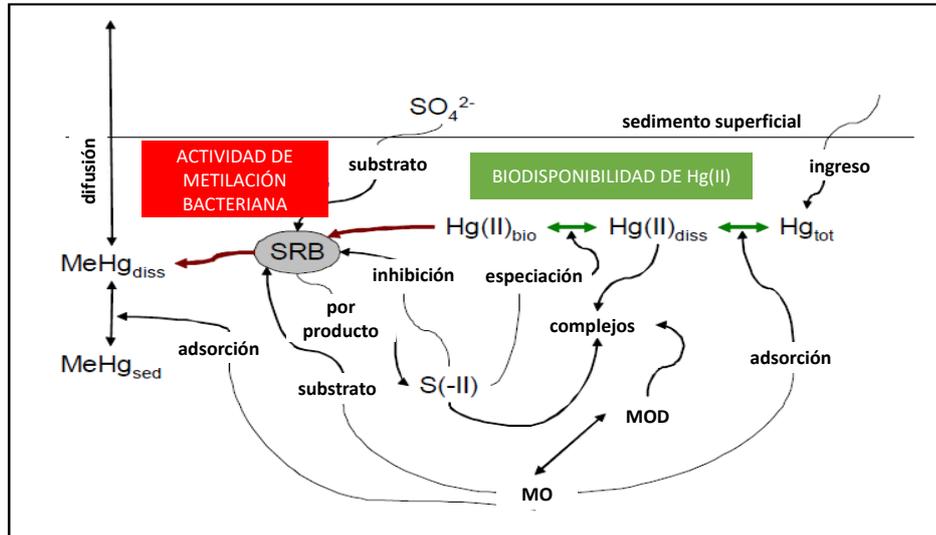
El Perú presenta una ZMO permanente e intensa ocasionando que los procesos biogeoquímicos de la re-mineralización de la MO sean particulares con respecto a otros ecosistemas. En concentraciones bajas de OD, los procesos microbianos podrían reducir el Hg durante la remineralización de la MO (Monperrus et al., 2007).

#### **2.2.3.2. Mercurio y la materia orgánica**

La materia orgánica en los océanos puede encontrarse en forma particulada o disuelta (MOP, MOD), e interviene fuertemente con el Hg afectando la especiación, movilidad, solubilidad disponibilidad al actuar como substrato orgánico para las bacterias sulfato reductoras. Sunderland et al. 2009 indican que el COP tiene importancia en el transporte y re mineralización y distribución de especies metiladas de mercurio, es decir actúan como fuentes de Hg (II) para las actividades microbianas y substrato, facilitando la metilación en la columna de agua como en el sedimento, siendo las transiciones entre agua y sedimento (oxido-reductoras) lugares privilegiados en la producción del MMHg, pero unida a largas moléculas de MOD disminuye su biodisponibilidad (Langer et al., 2001).

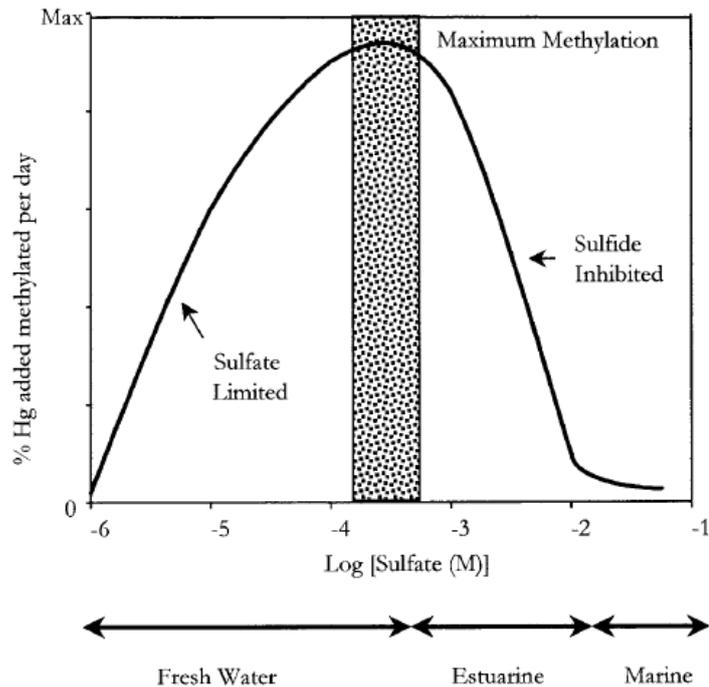
El 50-60% del Hg disuelto en aguas costeras puede estar asociado con la materia orgánica (Fitzgerald y Lyonsw ,1973) y con el alto contenido de carbono orgánico disuelto (Andren y Harriss, 1975). La presencia de MOD puede facilitar la oxidación de Hg (0) a Hg (II) y esto genera un incremento de Hg disponible para

la metilación (Zhang y Lindberg, 2001). Ya que afecta en partición y especiación del Hg inorgánico (Baumgartner, 2008), ver figura 6.



**Figura 6.** Interacción de la MO con las bacterias sulfato reductoras (BSR) (Adaptado de Baumgartner, 2008)

La MO es el principal controlador de la producción de MeHg (Schartup et al., 2013) al ser sustrato para las bacterias sulfato reductoras (BSR). En el proceso de la sulfato reducción se forman sulfuros, que se asocian luego el Hg y forman el HgS, que en concentraciones moderadas de HgS, puede ser capaz de penetra la membrana bacteriana llevando consigo el Hg dentro de las bacterias y se dé la subsecuente metilación, pero en grandes concentraciones puede inhibir la metilación. En ambientes marinos decrece la biodisponibilidad del Hg, por los niveles típicos de sulfato de ~28mM (Gilmour y Henry 1991), ver figura 7.



**Figura 7.** Control Sulfato/sulfuro sobre la metilación del Hg en ambientes acuáticos (Toma de Langer et al., 2001, basado en Gilmour y Henry, 1991)

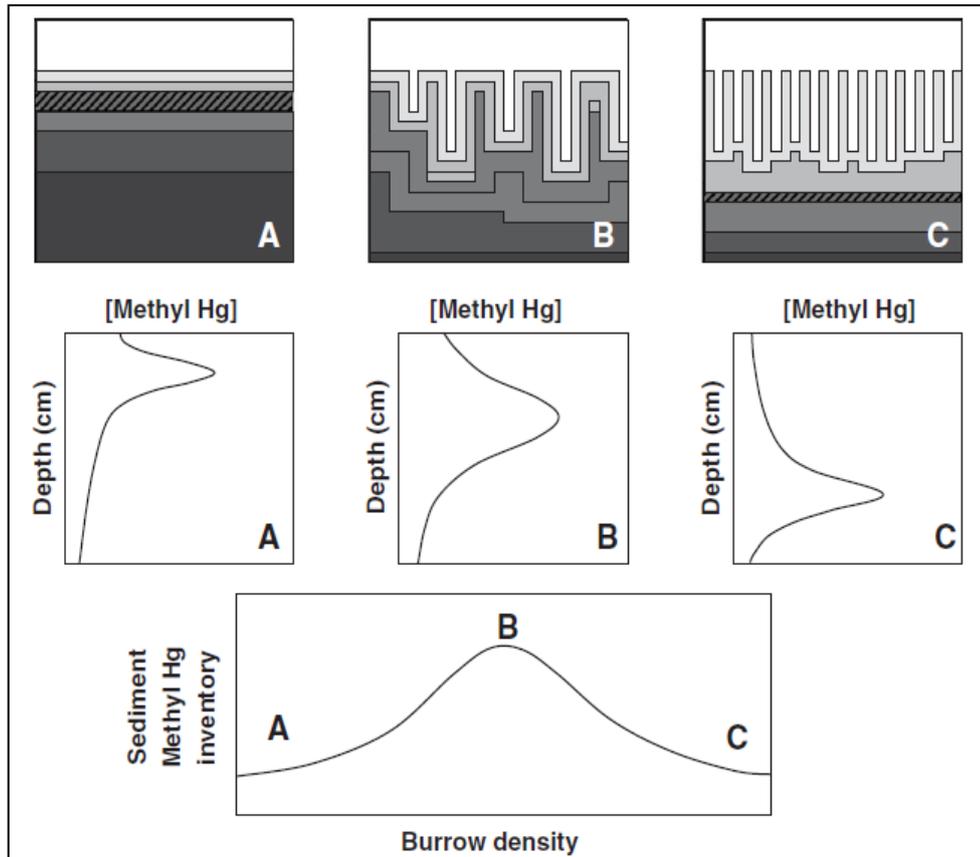
### 2.2.3.3. Rol de la infauna bentónica en el ciclaje de mercurio

Las actividades de la infauna (invertebrados bentónicos) cumplen un papel importante ya que tienen una alimentación directa de los sedimentos del material particulado del fondo que a su vez pueden contener el MeHg (Lawrence y Mason, 2001). También afectan las condiciones redox de la superficie de los sedimentos y alteran la diagénesis y bioirrigación de las partículas. Por este efecto de bioirrigación podría aumentar el transporte de sulfato y condiciones de oxigenación. Afectando las tasas de producción de MeHg en el sedimento (Furukawa et al., 2000). Además de una fuerte gradiente de flujo bentónico cumpliendo una variabilidad estacional y temporal hacia la columna de agua (Point et al., 2007a). Este proceso cumple un rol importante en el control de la degradación de la materia

y ciclaje de los metales (Aller et al., 2001).y afecta las tasas de metilación (Benoit, et al 2006).

La regeneración de la MO lábil está realizada por la microbiota junto con las bacterias filamentosas sulfato-reductoras como *Beggiatoa* y *Thioploca*, estas bacterias cumplen un proceso clave en la oxidación de la MO: controlan los niveles de sulfuro, siendo este otro parámetro importante en inhibición de la metilación de MeHg., en los ambientes suboxicos de los fondos marinos, ya que la reducción del sulfato es un paso importante en los procesos de mineralización de sedimentos de la plataforma ricos en sulfato es decir afectan a las propiedades biogeoquímicas de los sedimentos (Levin., 2003).

Benoit et al., (2006), indican que la presencia de madrigueras, estructuras realizadas por organismos infaunales, controlan las concentraciones de MeHg, OD y sulfuro en el sedimento, así los máximos inventarios de MeHg a profundidades intermedias suele estar relacionado con densidades intermedias infaunales donde las madrigueras influyen en el redox sedimentario que hace que oxidantes reduzcan el sulfuro y permita un mayor espectro en la metilación del Hg (figura 8).



**Figura 8.** Efecto de las madrigueras (presencia de organismos infaunales) sobre la distribución del MeHg en los sedimentos superficiales (Benoit et al., 2006).

### 2.3. Justificación del estudio

Los océanos y sedimentos marinos representan el reservorio de Hg más grande del planeta. Si bien el Hg existe naturalmente, el uso por parte de las actividades industriales ha incrementado su aporte en el ambiente. En Perú existen antecedentes de uso de Hg. En el caso particular de la Bahía de Callao existen algunos indicios de ingresos al océano a partir del río Rímac y planta cloro alcali lo que indicaría aportes al ambiente y en consecuencia la transferencia y/o ciclaje del mismo.

La disponibilidad de Hg se asocia con una de las formas químicas de mayor toxicidad que se encuentra en el ambiente como MeHg. El MeHg puede formarse en diferentes ambientes, entre ellos los sedimentos y fácilmente transferirse a la columna de agua haciéndolo disponible para la red trófica. Existen estudios sobre la distribución y ciclaje del MeHg indicándose como factores claves la materia orgánica, condiciones de oxígeno e indicándose que pueden ser generados en: los sedimento, la ZMO e incluso en la superficie en condiciones oxigenadas. Los sedimentos de la plataforma central de Perú bajo un régimen de alta carga orgánica y condiciones deficientes en oxígeno parecen ser laboratorios interesantes para profundizar el conocimiento del MeHg y los factores que modulan su ciclaje. Este es un aspecto relevante considerando el creciente impacto de los metales pesados en las áreas costeras y la necesidad de comprender el destino y la variabilidad de los mismos. La información adquirida servirá como línea base de otros estudios que exploren la dinámica del Hg en la ZMO frente a Perú teniendo una aplicación en determinar la bioacumulación en los principales nodos del bentos marino o su disponibilidad en la trama trófica.

## **2.4. Objetivos**

### **2.4.1. *Objetivo general***

- Caracterizar la distribución del HgT y MeHg en los sedimentos del margen continental central del Perú en un gradiente batimétrico y diferentes condiciones de materia orgánica y oxígeno disuelto.

### **2.4.2. *Objetivos específicos***

- Determinar la distribución espacio-temporal del HgT y MeHg en los sedimentos superficiales de la plataforma central de Perú en un gradiente batimétrico costa-océano.
- Identificar las posibles fuentes, calidad y cantidad de MO en los sedimentos superficiales de la plataforma central de Perú y su impacto en la distribución de mercurio, mediante el uso de indicadores isotópicos ( $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$ ) y aspectos biogeoquímicos.
- Explorar la existencia de un aporte antropogénico de HgT y su impacto en la metilación y bioacumulación en sedimentos superficiales en un gradiente costa-océano en el sistema de afloramiento costero de Perú central.

## **2.5. Hipótesis**

- Las concentraciones de MeHg en los sedimentos superficiales del sistema de afloramiento de Perú central se incrementan en presencia de una mayor disponibilidad de HgT, de una mayor labilidad de la materia orgánica y condiciones deficientes en oxígeno.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Operacionalización de las variables

Las variables fueron organizadas en dos categorías; i) variables independientes, son las variables ambientales tanto de la columna de agua como la de los sedimentos; y ii) variables dependientes, son las variables biológicas y relacionadas al MeHg. (tabla 2).

**Tabla 2.** Tabla resumen de las variables en el estudio.

Variables	2015							2016															
	Octubre	Diciembre				Febrero			Abril			Julio			Agosto								
	Callao	Callao		Pisco		Callao			Callao			Callao			Callao		Pisco						
	E0	E0	E2	E5	E11	E12	E13	E0	E2	E5	E0	E1	E2	E0	E2	E5	E0	E2	E5	E11	E12	E13	
Columna de agua																							
Temperatura	[Yellow bar]																						
Salinidad	[Pink bar]																						
Oxígeno	[Pink bar]																						
Clorofila-a	[Green bar]																						
Clorofila-a integrada (30m)	[Green bar]																						
Profundidad de la oxiclina (0.5 y 1 ml/l)	[Orange bar]																						
Indicadores de calidad de MO en sedimentos																							
Cl-a (0-1cm, 1-2cm)	[Green bar]																						
Feop (0-1cm, 1-2cm)	[Green bar]																						
CPE (0-1cm, 1-2cm)	[Green bar]																						
Cl-a : Feop (0-1cm)	[Pink bar]																						
CHO (0-1cm, 1-2cm)	[Blue bar]										[White]												
PRT (0-1cm, 1-2cm)	[Orange bar]										[White]												
MOT (0-1cm)	[Grey bar]																						
Indicadores de niveles Redox en sedimentos																							
OFM	[Blue bar]																						
Otros parametros																							
TFM	[Dark blue bar]										[White]												
SFM	[Orange bar]										[White]												
Isotopos de C y N	[Orange bar]										[White]												
C:N	[Blue bar]										[White]												
C org total	[Blue bar]										[White]												
N total	[Light blue bar]										[White]												
S total	[Orange bar]										[White]												
Mercurio en sedimento																							
HgT	[Green bar]																						
MeHg	[Purple bar]										[White]												
% MeHg	[Purple bar]										[White]												
Mercurio en los organismos																							
HgT	[Yellow bar]							[Yellow bar]															
Parametros comunitarios																							
Abundancias	[Green bar]																						
Biomasa	[Pink bar]										[Pink bar]												
Riqueza de especies	[Light blue bar]										[Light blue bar]												

Los espacios en blanco indican datos no disponibles (sin datos).

### 3.1.1. Variables independientes

#### *Columna de Agua*

- Oxígeno disuelto ..... mL.L<sup>-1</sup>
- Salinidad ..... sin unidad
- Temperatura ..... °C
- Cl-a ..... µg.L<sup>-1</sup>
- Cl<sup>-</sup>integrada (0-30m) ..... µg.L<sup>-1</sup>
- Profundidad de la oxiclina (0.5 y 1mL.L<sup>-1</sup>) ..... m

#### *Columna de sedimento*

- Carbohidratos totales ..... mg.g<sup>-1</sup>
- Proteínas totales ..... mg.g<sup>-1</sup>
- Cl-a ..... µg.g<sup>-1</sup>
- Feopigmentos ..... mg.g<sup>-1</sup>
- Cl-a :Feop ..... sin unidad
- C/N ..... sin unidad
- CPE ..... µg.g<sup>-1</sup>
- δ<sup>13</sup>C y δ<sup>15</sup>N ..... ‰
- C<sub>org</sub> total, N<sub>total</sub> y S<sub>total</sub> ..... %
- MOT ..... %
- HgT (sedimento) ..... ng.g<sup>-1</sup>

### 3.1.2. Variables dependientes

• MeHg (sedimento) .....	ng.g <sup>-1</sup>
• %MeHg (sedimento) .....	%
• Abundancia de macrobentos .....	ind.m <sup>-2</sup>
• Biomasa de macrobentos .....	g.m <sup>-2</sup>
• Riqueza de macrobentos .....	N° spp.0.5 m <sup>-2</sup>
• Índices de diversidad .....	sin unidad
• HgT (organismos) .....	ng.g <sup>-1</sup>

## 3.2. Delimitación y diseño de estudio

### 3.2.1. Área de estudio

El área de estudio se caracterizó por encontrarse en dos centros de surgencias frente a Perú central, Callao (12°S) y Pisco (14°S) con alta productividad primaria (Zuta y Guillen 1970, Pennington et al., 2006).

Las concentraciones de OD están moduladas por los vientos alisios, ondas atrapadas y variaciones estacionales e interanuales como EN (Gutiérrez et al., 2008). De esta manera los márgenes continentales están intersectados por una fuerte y somera ZMO (Helly y Levin, 2004; Pennington et al., 2006).

Las muestras fueron colectadas en el marco del “Proyecto estudio integrado del afloramiento costero frente a Perú - DGIOCC-IMARPE” durante 6 campañas (CRIO, LC y EF), en los meses de octubre 2015 (piloto), diciembre 2015, febrero, abril, julio y agosto 2016, en períodos con diferentes tasas de productividad durante condiciones El Niño moderado.

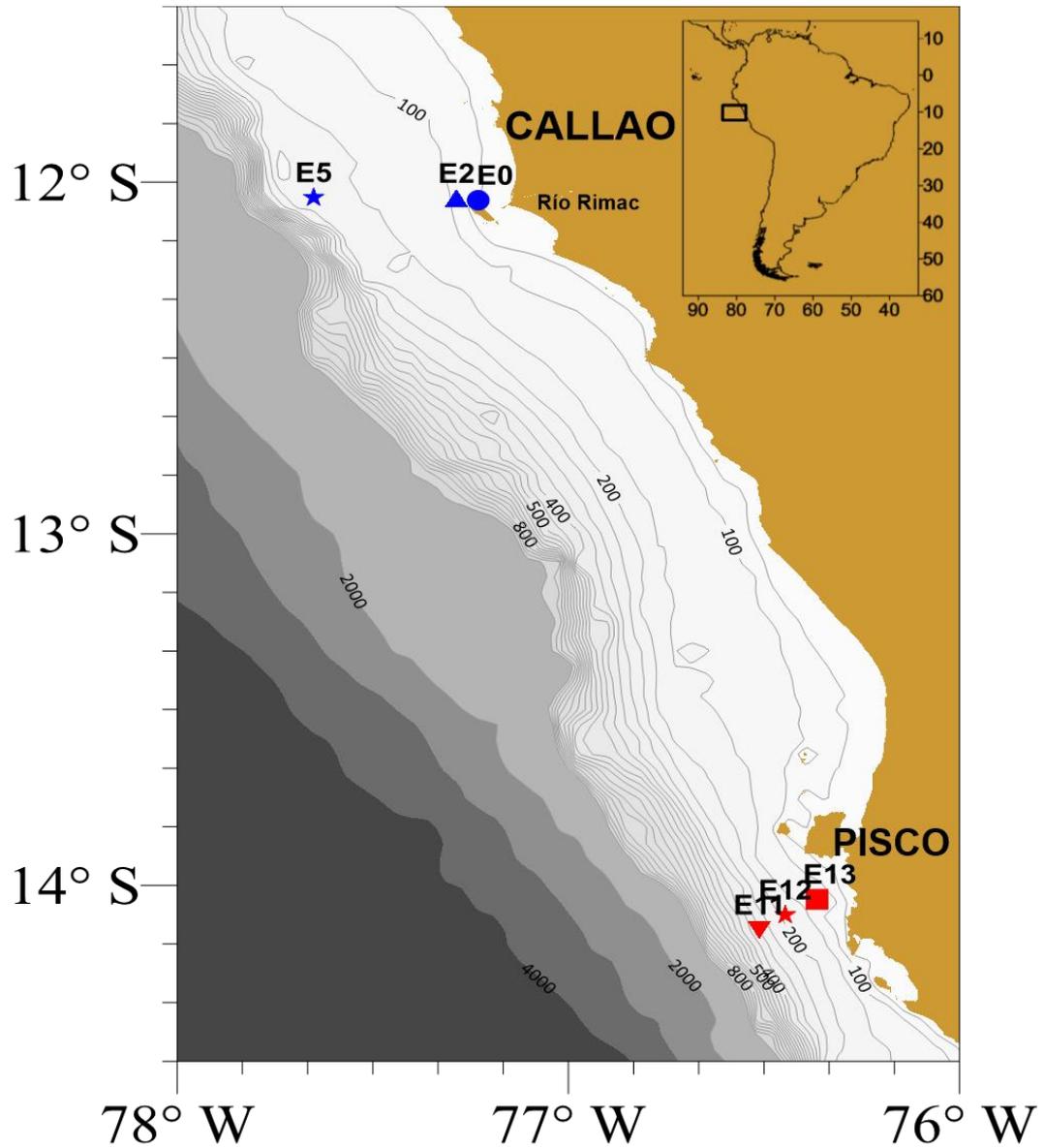
El muestreo se realizó en un gradiente batimétrico de oxígeno y materia orgánica frente a Callao: E0 (27m), E2 (94m) y E5 (178m), Pisco E11 (300m), E12 (180m) y E13 (120m). En los resultados geoquímicos de sedimento no se consideró la campaña de abril de 2016, porque el equipo de muestreo no fue el indicado (alta perturbación del sedimento, con draga) así que solo se consideró 5 campañas, incluyendo la del piloto (tabla 3 y figura 9).

Las estaciones para Callao y Pisco se categorizaron en zonas según la profundidad, en plataforma interna costera, (PIc, E0, 27m), plataforma interna (PI, E2, 94m) y plataforma externa (PE, E5, 175m) en Callao (12°S) y plataforma media (PM, E13, 120m), plataforma externa (PE, E12, 180m) y talud superior (TS, E11, 300m) en Pisco (14°S) para los diferentes análisis (tabla 3 y figura 9). Además, que frente a Callao se encuentra el Río Rímac.

**Tabla 3.** Estaciones de muestreo. LC: Línea Callao, CRIO: Crucero intensivo oceanográfico, PF: punto fijo, Lon: Longitud, Lat: Latitud, Prof: profundidad, PIc: Plataforma interna costera, PI: Plataforma interna, PM: Plataforma media, PE: Plataforma externa, TS: Talud superior.

Crucero	Fecha	Estación	Localidad	Lon (W)	Lat (S)	Prof (m)	Zonas	DC (mn)
LC	14/10/2015	E0	Callao	-77.2305°	-12.0515°	27	PIc	2
	14/10/2015	E2	Callao	-77.2861°	-12.0460°	94	PI	8
	14/10/2015	E5	Callao	-77.6514°	-12.0438°	175	PE	30
CRIO	03/12/2015	E0	Callao	-77.2305°	-12.0515°	27	PIc	2
	03/12/2015	E2	Callao	-77.2861°	-12.0460°	94	PI	8
	03/12/2015	E5	Callao	-77.6514°	-12.0438°	175	PE	30
	03/12/2015	E13	Pisco	-76.3640°	-14.0395°	120	PM	5
	03/12/2015	E12	Pisco	-76.4457°	-14.0841°	180	PE	9
	03/12/2015	E11	Pisco	-76.5118°	-14.1269°	300	TS	13
LC	25/02/2016	E0	Callao	-77.2305°	-12.0515°	27	PIc	2
	25/02/2016	E2	Callao	-77.2861°	-12.0460°	94	PI	8
	25/02/2016	E5	Callao	-77.6514°	-12.0438°	175	PE	30
LC	06/07/2016	E0	Callao	-77.2305°	-12.0515°	27	PIc	2
	06/07/2016	E2	Callao	-77.2861°	-12.0460°	94	PI	8
	06/07/2016	E5	Callao	-77.6514°	-12.0438°	175	PE	30
CRIO	09/08/2016	E0	Callao	-77.2305°	-12.0515°	27	PIc	2
	09/08/2016	E2	Callao	-77.2861°	-12.0460°	94	PI	8
	09/08/2016	E5	Callao	-77.6514°	-12.0438°	175	PE	30
	09/08/2016	E13	Pisco	-76.3640°	-14.0395°	120	PM	5
	09/08/2016	E12	Pisco	-76.4457°	-14.0841°	180	PE	9
	09/08/2016	E11	Pisco	-76.5118°	-14.1269°	300	TS	13

La plataforma continental (~ 200m de profundidad) es más ancha frente a Callao (~50Km) con respecto a Pisco (~ 15km). Esto también es reflejado en la MO de los sedimentos superficiales frente a Callao que originan condiciones más reductoras con respecto a Pisco. En ambas áreas de estudio se caracterizó por la presencia de bacterias sulfato reductoras como *Thioploca* spp. y *Beggiatoa* sp. (Gutiérrez et al., 2008).



**Figura 9.** Mapa que muestra la localización de estaciones frente a Callao (12°S) (color azul) y Pisco (14°S) (color rojo) las formas, indica tanto para Callao como Pisco: círculo: Plataforma interna costera (PIc), triángulo arriba: Plataforma interna (PI), cuadrado: Plataforma media (PM), estrella: Plataforma externa (PE) y triángulo abajo: Talud superior (TS).

### *Diseño de estudio*

El muestreo piloto se realizó el 14 de octubre de 2015, con la finalidad de obtención de muestras de columna de agua y la primera evaluación de concentraciones de calidad, cantidad de materia orgánica, fuente de carbono orgánico ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ), las concentraciones de HgT y MeHg en los dos primeros centímetros de sedimento.

Los siguientes muestreos (3 dic-2015, 25 feb – 2016, 6 jul – 2016 y 9 agos - 2016) tiene con la finalidad un enfoque acoplando las condiciones oceanográficas de la columna de agua y el material orgánico en los sedimentos superficiales, bajo un gradiente batimétrico (costa - océano) en el margen continental superior frente a Perú central. Siendo la estación más somera en Callao, la E0, 27m de profundidad y cerca de la isla San Lorenzo, mientras que la más profunda en Pisco, la E11 con 300m.

En la E0, fue la estación con características de alta variabilidad en términos de oxigenación por lo cual se realizó una serie temporal de cerca de un año ya que los sedimentos depositados tiene un espectro mayor de un año, nos da una perspectiva de las concentraciones de un ciclo anual de HgT en los sedimentos superficiales y la comunidad del macrobentos nos permitirá tener la concepción del efecto indirecto que podría tener la infauna en sus parámetros comunitarios (abundancia, biomasa y número de especies) e índices de diversidad sobre la distribución de partículas y ser considerados metiladores indirectos.

### 3.3. Métodos de muestreo

El muestreo se realizó en la columna de agua y los sedimentos.

#### 3.3.1. *Columna de agua*

Para la obtención de datos oceanográficos se utilizó el equipo CTD Seabird SBE 19+, con sensores de Conductividad - Temperatura y Profundidad y oxígeno disuelto. Además, se usó botellas Niskin, para las mediciones OD por método de Winkler modificado.

#### 3.3.2. *Columna de sedimento*

Para el estudio del fondo marino se utilizó un muestreador multisacatestigos (MUC), el cual permite obtener muestras con mínima perturbación, tal como se encuentran en el fondo marino, de esta manera se podrá caracterizar los primeros dos centímetros de sedimento (0-1cm, 1-2cm), para las mediciones de relaciones isotópicas de  $\delta^{13}\text{C}$  ,  $\delta^{15}\text{N}$  y la composición elemental CNS ( $\text{C}_{\text{orgánico total}}$ ,  $\text{N}_{\text{total}}$  y  $\text{S}_{\text{total}}$ ), MeHg, y HgT , MOT, Cl-a, feopigmentos, carbohidratos y proteínas totales, figura 10.

Para la obtención del material biológico se utilizó una draga van Veen con una cobertura de  $0.05\text{m}^{-2}$  y  $0.1\text{m}^{-2}$ , la draga recogerá todo el sedimento obtenido por la mordida de la draga con la fauna asociada (figura 10.), este retornara a la embarcación donde se pasó a una bandeja metálica de 30x50cm y permitió traspasar todo el sedimento de la draga hacia bolsa tamizadora de  $500\mu\text{m}$  de abertura de malla, esta se enjuagara con agua para que quede retenido el macrobentos y meiobentos asociada con *Thioploca* spp. En el laboratorio se analizó las muestras

de macrobentos y meiobentos siguiendo los protocolos establecidos para determinación de sus parámetros comunitarios.

A demás de la separación y pre-tratamiento (lío-filización y homogenización) para su determinación de bioacumulación (HgT).

Dentro de cada grupo del bentos y parámetros comunitarios e índices de diversidad se relacionaron con las concentraciones de Hg y MeHg en el sedimento.



**Figura 10.** Equipos muestreadores de sedimento, MUC y draga van Veen y obtención de los primeros centímetros de sedimento.

### **3.4. Plan de análisis**

#### **3.4.1. *Columna de agua***

Los datos de salinidad, temperatura y oxígeno fueron extrapolados utilizando el programa ODV (Ocean Data View) para la obtención de perfiles verticales de columna de agua y graficas de Temperatura – Salinidad (grafica T-S). En las gráficas T - S, se utilizó la temperatura potencial, el cual elimina efecto de la compresibilidad, para hallar la densidad neutral de la masa de agua. La densidad neutral está en función de la salinidad in situ, temperatura in situ y de la presión.

Las distancias a la costa fueron expresadas en kilómetros, también pueden ser expresadas en millas náuticas (1 mn = 1.852 km). Para el mapa del área de estudio del muestreo se realizó con el programa Surfer.

#### **3.4.2. *Análisis geoquímico de la materia orgánica***

##### **3.4.2.1. *Indicadores de una materia orgánica lábil***

Se empleó dos indicadores de la mayor reactividad de la MO, que fueron los ratios Cl-a: Feop y C/N.

##### **Cl-a y feopigmentos**

Los análisis de Cl-a y feopigmentos fueron realizados por el laboratorio de bentos marino. Los sedimentos de los primeros dos centímetros, congelados a -20°C se usaron para la medición de la clorofila y feopigmentos en base a técnica de fluorometría con doble extracción de acetona al 90% (Gutiérrez, 2000).

### **Cl-a:Feop**

La razón Cl-a:Feop, nos indica un coeficiente menor en los sedimentos más profundos, indicando que la materia orgánica es menos lábil ya que a sido altamente degrada durante su paso a través de la columna de agua mientras que mayor coeficiente se refiere a una materia orgánica más lábil, menos degradada en ambientes más someros.

### **Corg total y Ntotal**

Los análisis elementales de la MO (C orgánico total y N total) se realizaron en la plataforma ALYSES (IRD-UPMC), LOCEAN - Bondy en France. Las muestras se descarboxaron usando HCl al 10% y luego se analizaron en un analizador elemental Thermofisher Flash HT acoplado a un espectrómetro de masas (EA-IRMS) Thermofisher Delta V.

### **C/N**

La razón C/N, nos indica un coeficiente menor en los sedimentos más someros, indicando una materia orgánica lábil, una MO más fresca, mientras que mayor coeficiente se refiere a una materia orgánica menos lábil, con una MO poco reactiva en ambientes más profundos.

#### ***3.4.2.2. Indicadores de cantidad de materia orgánica***

Los indicadores de materia orgánica fueron la suma de Cl-a + Feopigmentos (CPE), carbohidratos / proteínas totales y materia orgánica total

### **Carbohidratos y Proteínas totales**

Los análisis de carbohidratos y proteínas fueron realizados en el laboratorio de Ciencias del Mar de la UPCH. Las mediciones de carbohidratos y proteínas se siguió el método calorimétrico de Dubois et al. (1956), y Rice (1982) y Pérez 2012 para la obtención de carbohidratos y proteínas y se leyeron a diferentes longitudes de ondas en el espectrofotómetro 490nm, y 750nm, respectivamente.

### **Materia orgánica total**

Fueron realizados por el laboratorio de geología marina en el IMARPE. Para el análisis de la MOT (materia orgánica total) a partir de una muestra de sedimento, se tamizo y pulverizo cerca de 1-2 g y se seca en un horno a 100°C por 1 hora., y por diferencia de pesos iniciales y finales se determinó el peso seco de la muestra, para luego repetirse el proceso, pero a 550°C durante una hora de esta manera el peso seco es la cantidad de materia orgánica incinerada

### ***3.4.2.3. Indicadores de fuentes de materia orgánica y otra variable de la MO***

Para los indicadores de las fuentes de materia orgánica se empleó las señales isotópicas de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$  y la relación de la ratio C/N con el  $\delta^{13}\text{C}$ .

Otra de las variables que caracterizan a la MO (al igual que el C orgánico total y N total) es el porcentaje de azufre total.

#### ***Indicadores de las fuentes de la MO $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$ y el %S total***

Los análisis elementales de la MO (S total) se realizaron en la plataforma ALYSES (IRD-UPMC), LOCEAN - Bondy en France. Las muestras se descarbonataron usando HCl al 10% y luego se analizaron en un analizador elemental Thermofisher Flash HT acoplado a un espectrómetro de masas (EA-IRMS) Thermofisher Delta V. En la medición isotópicas de carbono debe ser más de 0.1% y la cantidad de nitrógeno debe ser más de 0.36%.

### **3.4.3. Análisis geoquímico del Hg**

#### **3.4.3.1. Colección, preservación y análisis de HgT en sedimento y organismos del bentos**

##### a) En sedimentos

A partir de muestras no perturbadas se obtuvo los primeros dos centímetros de sedimentos, utilizando un multisacatesitigo donde a partir de anillos de sección de 0-1 cm y de 1-2cm se tomaron cerca de 20 a 50 g de peso húmedo de sedimento, luego se guarda en bolsas ziploc previamente rotuladas y se mantuvo congelada y a condiciones oscuras ya el laboratorio se liofilizo y homogenizo para luego ser analizados en Analizador de mercurio directo (DMA-80).

EL DMA-80, produce resultados precisos sin pre tratamiento (sin uso de reactivos) de las muestras teniendo una amplia variedad para matrices como sedimentos o muestras biológicas teniendo una eficiencia de aproximadamente 5 minutos por muestras y una alta sensibilidad, teniendo bajos límites de detección.

El funcionamiento consiste que la muestra seca (liofilizada y homogenizada) se cargan las placas metálicas junto con los contenidos de referencias de Hg certificado y se ingresan al DMA-80 donde el automuestreador primero seca la muestra y descompone la muestra con ayuda de oxígeno, se libera el Hg y pasa el catalizador donde el Hg pasa al Hg (0) donde finalmente es atrapado en amalgación de oro, finalmente el Hg es liberado a través de un gas portador a lo largo de un espectrómetro donde se cuantifica por absorción atómica a 253.65nm, figura 11.



**Figura 11.** El DMA - 80 se usa para análisis de HgT en sedimentos y bentos

b) En el bentos

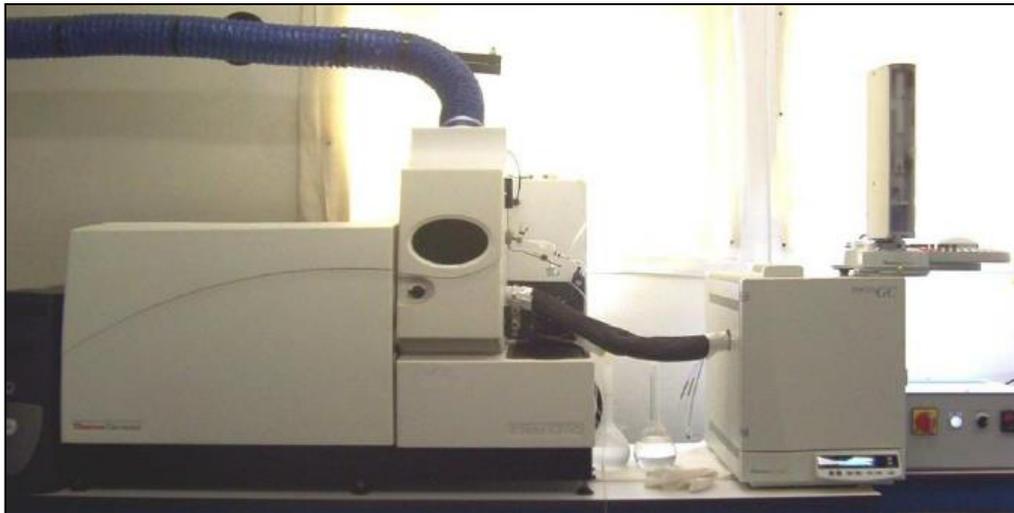
La infauna colectada usando la draga van Veen se tamizó a través de un tamiz de 500 $\mu$ m y enjuagada tres veces, para luego guardarla a condiciones de -20°C en la embarcación para luego ser trasladada al laboratorio.

En el laboratorio se identificó y separó las especies, contenida en agua, haciendo que los organismos expulsan / vomiten las partículas de sedimento de sus estómagos y tejidos adheridos. Con la ayuda de un microscopio estereoscópico se identificó y separó las especies a estudiar dejando solo la infauna (solo tejidos blandos, por lo tanto, las conchuelas de gasterópodos y bivalvos se retiraron) separando en tubos eppendorf para luego ser liofilizado y homogenizado y su posterior análisis en el DMA - 80.

### 3.4.3.2. *Colección, preservación y análisis de MeHg en sedimento*

Para la determinación de MeHg en el sedimento, luego de su recolección y previa liofilización como mencionadas líneas arriba se determinó usando el ID-GC-ICPMS.

Esta técnica utiliza doble disolución isotópica de Hg (con  $^{199}\text{iHg}$ ) y  $\text{Me}^{201}\text{Hg}$  (con materiales de referencia estándar, SRMs) para ser analizados en un a GC-ICPMS. (Point et al., 2007b). El GC – ICPMS, espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente con cromatografía de gases, permite la cuantificación de especies de Hg, usando especies de dilución específicas de isotopos de Hg, figura 12.



**Figura 12.** Equipo de GC - ICPMS

#### 3.4.4. *Análisis biológico*

La estructura comunitaria fue descrita teniendo en cuenta, las abundancias, biomasa y riqueza de especies. Inicialmente se utilizó una estadística univariada, se halló promedios, desviaciones estándar y dominancias de grupos.

En el procesamiento de datos, se utilizó el programa Sigmaplot para la representación de figuras.

##### Abundancia

Las muestras fueron identificadas hasta la menor taxa posible usando un estereoscópico y fueron cuantificadas.

Los individuos de macrobentos y el grupo de los poliquetos fueron representados ya que juegan un rol importante en el bentos marino (macrobentos), ya que se encuentran en contacto directo con el sedimento y la columna de agua, y pueden responder a los cambios oceanográficos ocurridos naturalmente o por acción antropogénica, son los más abundantes y representativos del macrobentos, fueron expresaron los individuos en  $\text{ind.m}^{-2}$

##### Biomasa

Las biomas del macrobentos, nematodos y *Thioploca* spp. retenidos en el tamiz de  $500\mu\text{m}$ , fue obtenido usando una balanza analítica.

##### Riqueza de especies

Es el número de especies encontradas en toda la comunidad macrobentónica, es expresada en N° de spp. por área muestreada.

#### **3.4.4.1. Los índices de diversidad**

Se determinó los principales índices de diversidad de la comunidad de macrobentos, como el índice de diversidad de Shannon-Wiener ( $H'$ ) de Riqueza de Margalef ( $d$ ), Equidad de Pielou ( $J'$ ) y dominancia de Simpson ( $\lambda$ ) empleando el logaritmo en base 2.

En el procesamiento de datos, los cálculos están incorporados en el programa computacional de Primer. En el procesamiento de datos, los cálculos están incorporados en el programa computacional de Primer (Clarke y Gorley, 2006).

#### **3.4.5. Análisis estadístico**

A partir de los datos obtenidos de las mediciones en campo como en laboratorio se partió de un análisis descriptivo (promedios, desviaciones estándar, valores máximos y mínimos para luego realizar un análisis más profundo de pruebas multivariadas y univariadas (paramétricas o no paramétricas).

Los análisis de ordenación NMDS, análisis de componente principal (PCA) y el de clasificación CLUSTER usando el UPGMA (grupo par no ponderado con promedio aritmético), con las distancias euclidianas construidos a partir de una matriz de similaridad con datos transformados a  $\log(x+1)$  de las variables geoquímicas, se verificó la significancia de los Clúster mediante la prueba de permutación de perfiles de similaridad (SIMPROF), ( $p < 0.05$ ).

Para utilizar correctamente los test paramétricos o no paramétricos como una herramienta estadística fue necesario satisfacer algunas condiciones fundamentales, como es la normalidad y homocedasticidad de los datos. Se utilizó

el test de Shapiro-Wilks, para verificar la normalidad y el test de Levene, para verificar la homocedasticidad de los datos.

Los datos se transformaron y normalizaron para luego realizar un análisis de regresiones simples y regresiones múltiples (stepwise), para ver la relación entre variables se realizó análisis no paramétrico de correlación r-Spearman si los datos cumplían la normalidad y homocedasticidad.

Además, se realizó comparaciones entre gradientes de profundidad/variabilidad en el tiempo con un test no paramétrico de Kruskal Wallis, para luego realizar un test post hoc no paramétrico de Dunn con corrección de Bonferroni para indicar quienes fueron los grupos estadísticamente significativos.

La estructura comunitaria de la densidad de poliquetos se analizó en base a los índices de diversidad: Índice de Diversidad de Shannon-Wiener ( $H'$ ), riqueza de Margalef ( $d$ ), índice de Equidad de Pielou ( $J'$ ) en base dos y el índice de dominancia de Simpson ( $\lambda$ ). Se correlacionaron con las variables biológicas y geoquímicas mediante un análisis de correlación r-Spearman.

Se empleó programas computacionales como R, STATITICA y Sigmaplot.

## **4. RESULTADOS**

### **4.1. Columna de Agua**

Esta primera parte de los resultados se abordó las características de la columna de agua, se resumen la característica en la columna de agua en la tabla anexa (tabla A1).

#### ***4.1.1. Condiciones oceanográficas frente a Callao***

##### ***4.1.1.1. Temperatura y salinidad***

La variación temporal de las condiciones de temperatura y salinidad frente a Callao 12°S, se muestran en la figura 13.

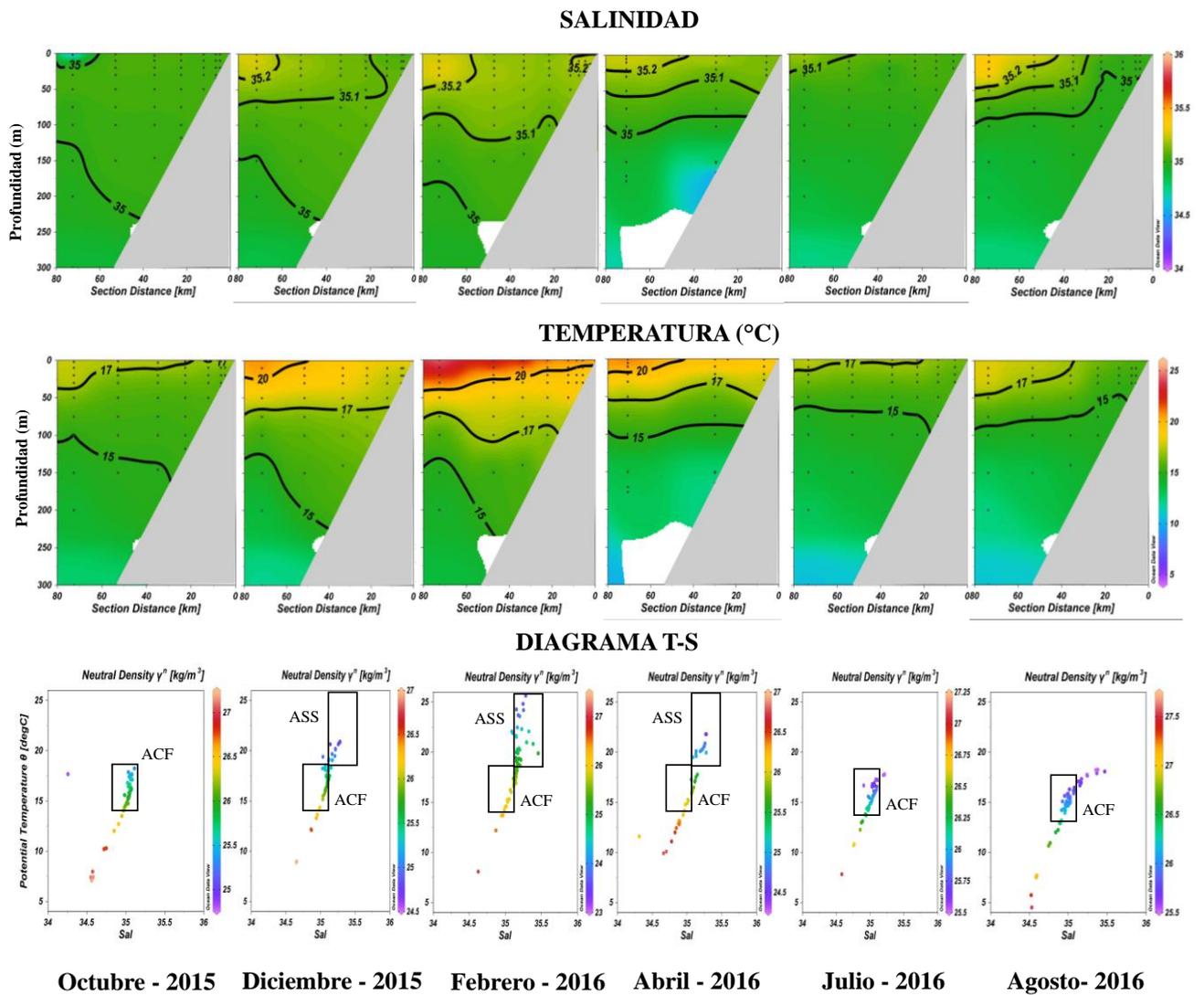
Las condiciones de octubre 2015 mostraron en la columna de agua un predominio de salinidades < 35.1 (34.8-35.1) y temperaturas entre 14-18°C lo cual se refleja en el diagrama T-S que muestra como principal más de agua, las aguas de mezcla de Aguas Costeras Frías (ACF) características del afloramiento costero. Sin embargo, la isoterma de 15°C se presentó bastante profunda para el periodo de primavera, en particular en la costa donde alcanza casi los 200m. En diciembre 2015, las condiciones cambian y se manifiesta un predominio en la columna de agua de valores mayores 35.1, por encima de los 100m, que pone en evidencia la presencia de masas de aguas oceánicas, Aguas Subtropicales Superficiales (ASS) que se proyectan hacia la costa salinidades mayores a 35.2 se presentan en las estaciones oceánicas (aproximadamente 80-100km) y condiciones mayores 35.1 cerca de las 10mn. En relación a las temperaturas se observan valores en superficie entre 21-22°C, mostrando cierta estratificación la isoterma de 15°C más allá de los 20mn (~40 Km). El diagrama T – S evidencia la presencia de ASS. Los resultados

evidencian el impacto arribo de las ondas Kelvin cálidas durante el evento El Niño que se desarrolló en el 2015 y en el 2016 como se discutirá posteriormente.

Hacia el verano – otoño 2016, febrero y abril, las salinidades mayores a 35.1 se mantuvieron en la columna de agua y se proyectaron alcanzando hacia la costa. En febrero se distribuyeron cerca de los 100m a lo largo del gradiente batimétrico dentro de los 40mn (~80 Km). Mientras en abril, se observó cerca de los 50m. Con respecto a la temperatura, se observó un calentamiento superficial y una mayor estratificación. El diagrama T – S muestra la importante contribución de esta masa de agua, mientras las ACF se mantienen a mayor profundidad. En efecto la isoterma de 15°C se mantiene profunda en el verano 2016 por debajo de los 200m, en particular hacia la costa.

Mientras en abril se someriza aunque en una posición más profunda que la esperada en otoño.

Finalmente, hacia el invierno el muestreo de julio y agosto de 2016 reflejo la normalización en las condiciones. En la costa dentro de los primeros 20mn (~40 Km) se observan salinidades < 35.1 aunque por fuera se mantienen las ASS con mayores salinidades (35.1 – 35.2). Lo diagramas T – S indican el predominio de las ACF y condiciones de mezcla. La temperatura superficial en la costa alcanzo valores menores a 17°C y la isoterma de 15°C se observó hacia los 50m en la costa, reflejando las condiciones de invierno y un activo afloramiento costero.

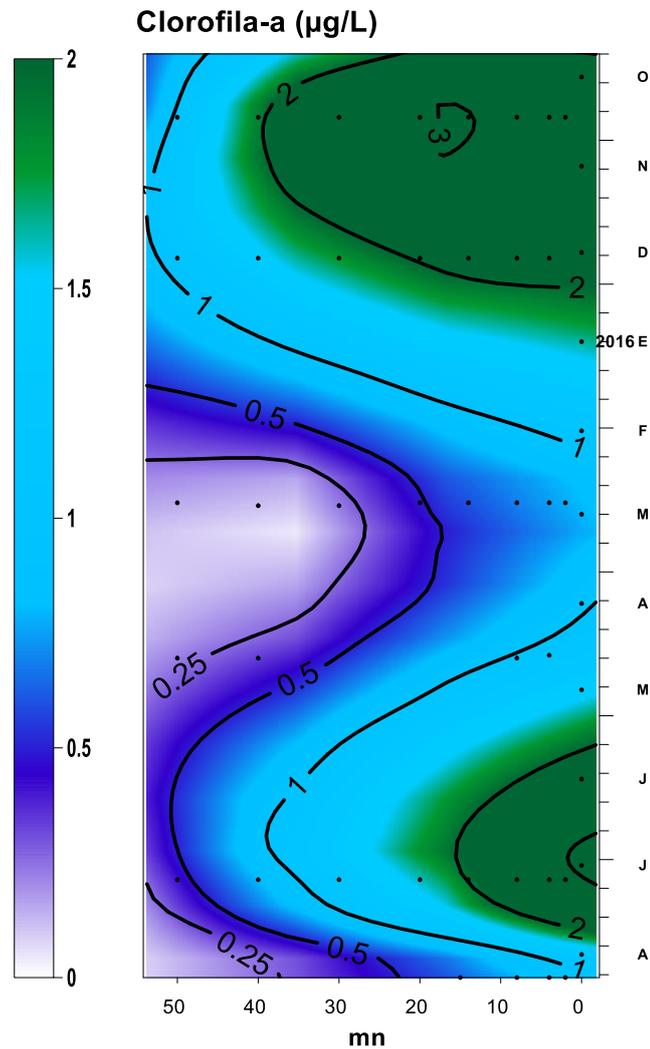


**Figura 13.** Perfil vertical de Salinidad, Temperatura y diagrama T-S, frente a Callao 12°S. ACF: Aguas Costeras Frías, ASS: Aguas Subtropicales Superficiales.

#### **4.1.1.2. Productividad**

La productividad superficial, indicada por valores de clorofila – a ( $\mu\text{g Cl-a.L}^{-1}$ ) se presenta en la figura 14.

En octubre - diciembre 2015 las concentraciones de clorofila – alcanzaron valores mayores a  $3 \mu\text{g.L}^{-1}$  dentro de las 20mn (~40km) disminuyendo hacia la parte oceánica. Las mayores concentraciones estuvieron aproximadamente a 8mn (~16km). Entre febrero y abril de 2016 se observa una significativa disminución de la productividad, alcanzando en la costa valores menores a  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  y desde los 20mn (~40km) valores cercanos a cero. En Julio se observa un incremento en la zona costera presentando valores cercanos a  $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ , mientras en agosto disminuyeron nuevamente alcanzando concentraciones menores a  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  en toda la transecta.



**Figura 14.** Concentración de clorofila – a ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) superficial, frente a Callao ( $12^{\circ}\text{S}$ ) durante el periodo de estudio Octubre-2015 – Agosto 2016. Figura tomada del laboratorio de Oceanografía Química (elaborado por Miguel Sarmiento).

#### **4.1.2. Condiciones oceanográficas frente a Pisco**

##### **4.1.2.1. Temperatura y salinidad**

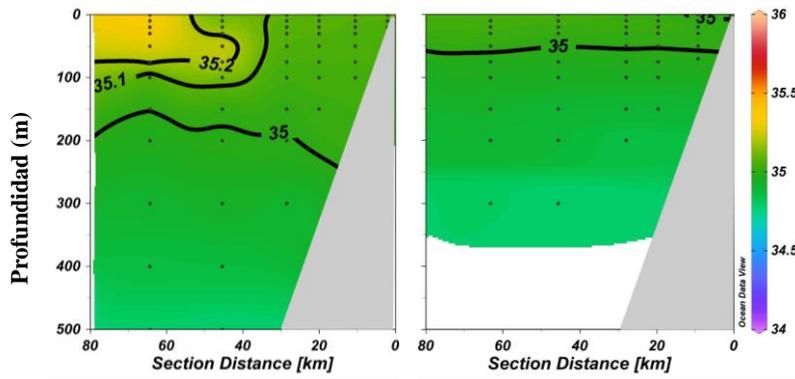
Las condiciones en la columna de agua de la temperatura y salinidad junto con el análisis de masas de agua frente a Pisco se observan en la figura 15. Se presentaron dos periodos contrastantes de estudio, en diciembre 2015 y en agosto 2016.

En diciembre 2015 la columna de agua, al igual que lo observado en Callao, muestra la presencia de aguas con salinidades mayores a 35.1 a partir de las 20mn (~40km) en los primeros 100m de la columna de agua. Por su parte hacia la costa se observan salinidades menores a 35.1. Las temperaturas muestran una columna más estratificada por fuera de las 20mn (~40km) con temperaturas mayores a 20°C. El diagrama T-S muestra la presencia de ASS, ACF y aguas ecuatoriales profundas (AEP).

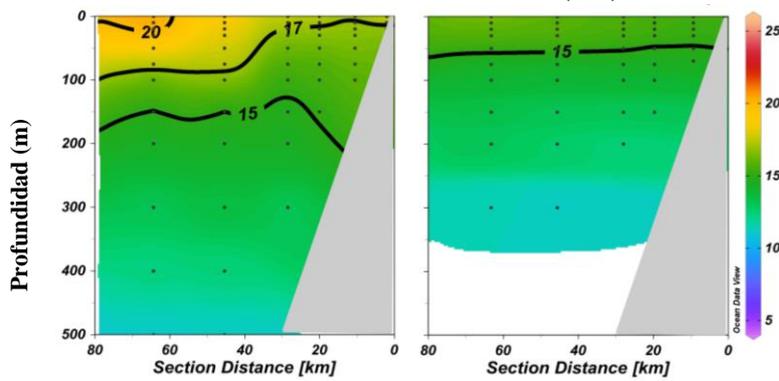
La isoterma de 15°C se encontró por debajo de los 100m e incluso se profundizó más allá de los 200m dentro de las 20mn (~40km), interceptando el margen continental.

Por su parte la condición de agosto muestra condiciones de salinidad con predominio de valores < 35.1. Condiciones frías con temperaturas menores a 20°C y una isoterma de 15°C muy somera en toda la transecta que se encontró dentro de los 50m de profundidad, muy homogénea en el gradiente batimétrico. El diagrama T-S muestra la presencia de ACF que caracteriza la superficie y AEP.

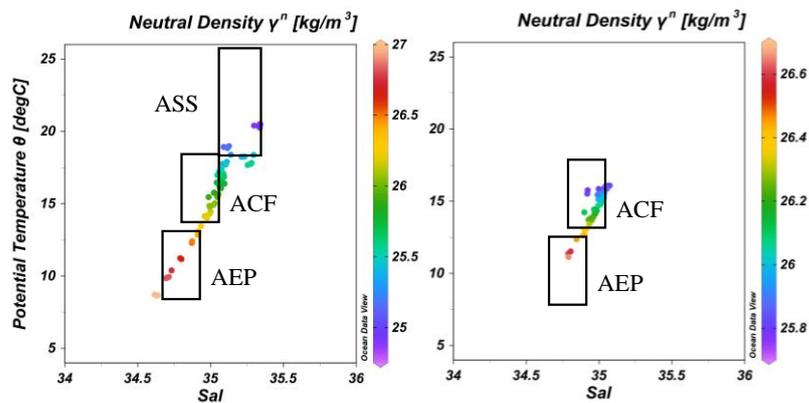
## SALINIDAD



## TEMPERATURA (°C)



## DIAGRAMA T-S



Diciembre - 2015

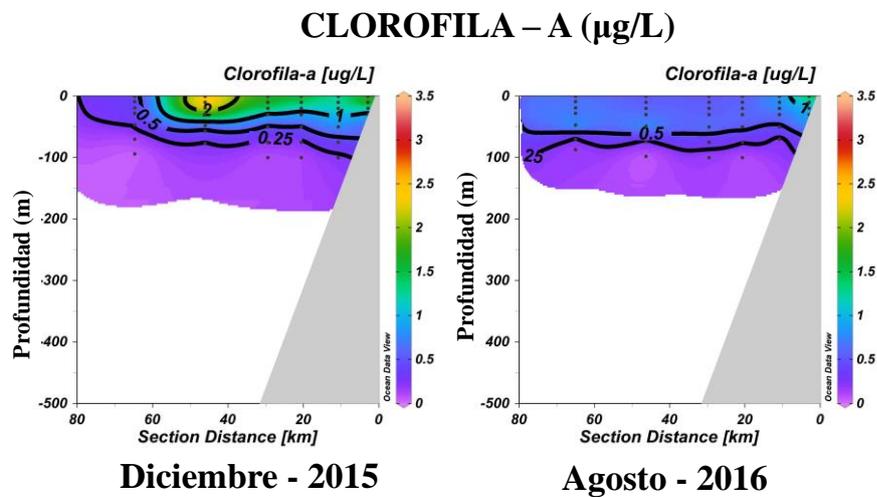
Agosto- 2016

**Figura 15.** Perfil vertical de Salinidad, Temperatura y diagrama T-S, frente a Pisco 14°S. ACF: Aguas Costeras Frías, ASS: Aguas Subtropicales Superficiales, AEP: Aguas Ecuatoriales Profundas.

#### 4.1.2.2. Productividad

La productividad superficial, indicada por valores de clorofila – a ( $\mu\text{g Cl-a.L}^{-1}$ ) en diciembre 2015 y agosto 2016, se presentan en la figura 16.

En diciembre 2015 se observa una mayor productividad que en agosto 2016, lo cual coincide con lo esperado en el periodo de primavera respecto al invierno. Las concentraciones de clorofila-a alcanzaron valores mayores a  $2\mu\text{g. L}^{-1}$  dentro de las 20m (~40km) similar a lo observado en Callao disminuyendo hacia la parte oceánica y por debajo de las 30m. En agosto toda la transecta presenta valores menores a  $0.5\mu\text{g. L}^{-1}$  con excepción de un núcleo en la estación más costera con valores  $> 1\mu\text{g. L}^{-1}$ , (figura 18).



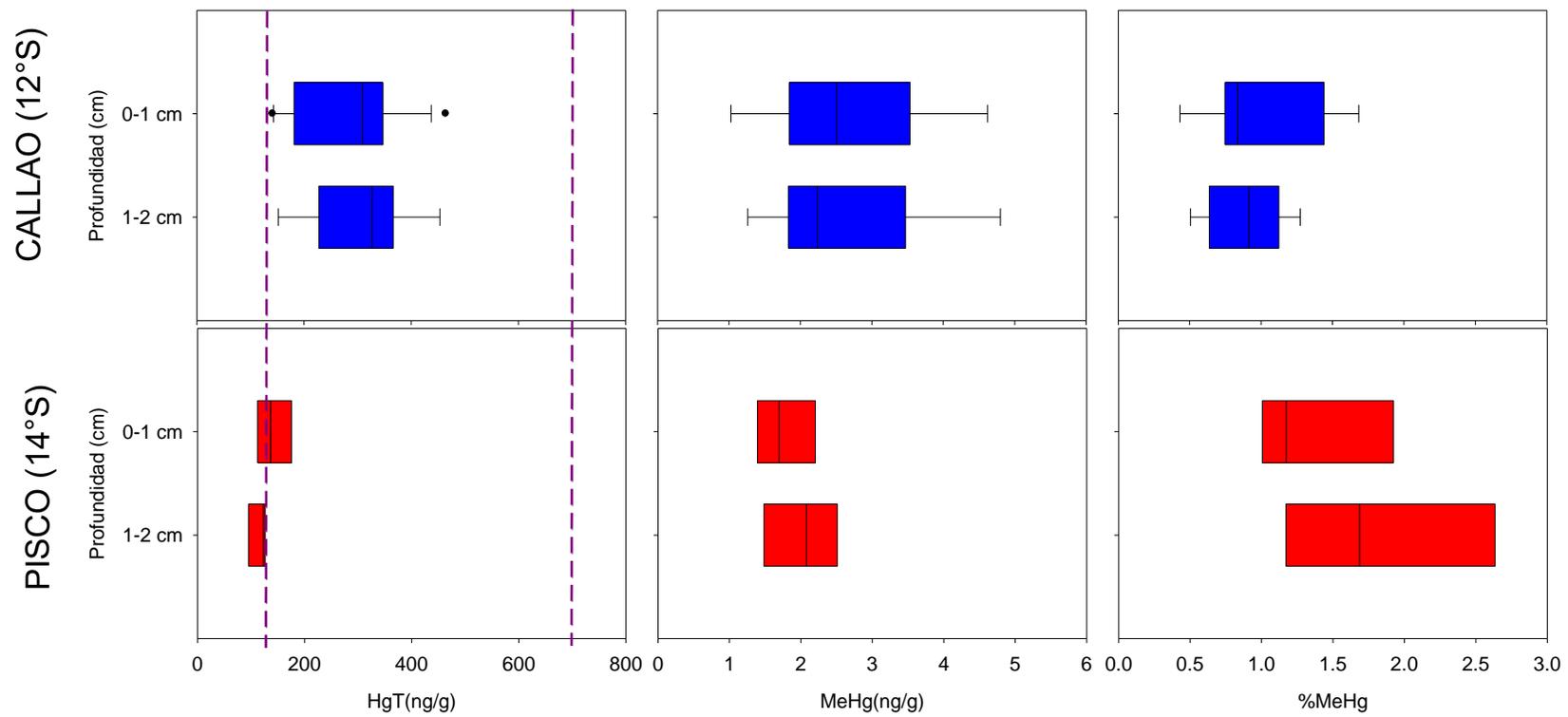
**Figura 16.** Perfil vertical de clorofila-a frente a Pisco  $14^{\circ}\text{S}$  durante diciembre 2015 y agosto 2016.

#### **4.2. Concentración promedio de mercurio en los sedimentos superficiales de la plataforma central de Perú frente a Callao (12°S) y Pisco (14°S)**

Es este capítulo se abordan las condiciones del fondo marino, principalmente los niveles de Hg (HgT y MeHg) en los sedimentos superficiales.

Los sedimentos superficiales (0-1cm y 1-2cm) de la plataforma central de Perú frente a Callao y Pisco presentaron concentraciones de mercurio total (HgT) en un rango de 95 a 465 ng/g y de Metil mercurio (MeHg) entre 1 y 4.8 ng/g (figura 17). En promedio Callao presenta concentraciones mayores de HgT que además están por encima del valor de calidad de sedimento establecido por Cánada (130 ng/g) aunque por debajo de 700 ng/g. En relación al MeHg Callao también presenta los valores mínimos y máximos en un rango de 1 ng/g y ca. 5 ng/g, éste último más alto que los medidos en Pisco.

Finalmente, el %MeHg presentó un patrón diferente siendo ligeramente menor para Callao comparado con Pisco con porcentajes entre 0.43 y 2.64% del HgT (figura 19).



**Figura 17.** Análisis espacial de HgT, MeHg y %MeHg en los primeros 2 cm de profundidad del HgT, MeHg y %MeHg en Callao (color azul) y Pisco (color rojo) en un grafica de cajas, donde se representa la mediana, los percentiles, 10, 25 75 y 90. Además se señalan donde estándares de calidad de sedimento de Canadá los TELs (130ng/g) y los PELs (700ng/g) con las líneas de color morado.

### **4.3. Distribución espacial del HgT, MeHg y % MeHg y características geoquímicas en los sedimentos superficiales en un gradiente batimétrico frente a Callao (12°S) y Pisco (14°S)**

Para abordar el primer objetivo de la investigación, en este capítulo se abordan las condiciones del fondo marino, principalmente los niveles de Hg (HgT y MeHg) y factores que lo modulan en los sedimentos superficiales espacialmente. Se anexa tabla de características geoquímicas (tabla A2).

#### ***4.3.1. Patrones espaciales de la distribución: Gradiente batimétrico y Distancia a la costa del Hg frente a Callao (12°S) y Pisco (14°S).***

La distribución espacial, costa-océano, del mercurio en sus formas HgT y MeHg en los sedimentos frente a Callao y Pisco se presenta en la figura 18.

Los sedimentos de Callao presentaron las mayores concentraciones de HgT en las estaciones ubicadas en la plataforma Interna costera (E0, PIC) y plataforma interna (E2, PI) con concentraciones > 300 ng/g superiores a los niveles estándares de calidad dados para el sedimento por la regulación Canadiense (TELS >130 ng/g). Además las concentraciones de HgT de la plataforma interna son estadísticamente diferentes y superiores a los valores encontrados en la plataforma externa PE (E 5).

En el caso de Pisco la distribución de HgT no presenta diferencias significativas entre la plataforma media (PM, E13), Plataforma externa (PE, E12) y el talud superior (TS, E11) con valores que se mantienen por debajo o al límite de lo indicado en los niveles de calidad de sedimentos (TELS 130 ng/g).

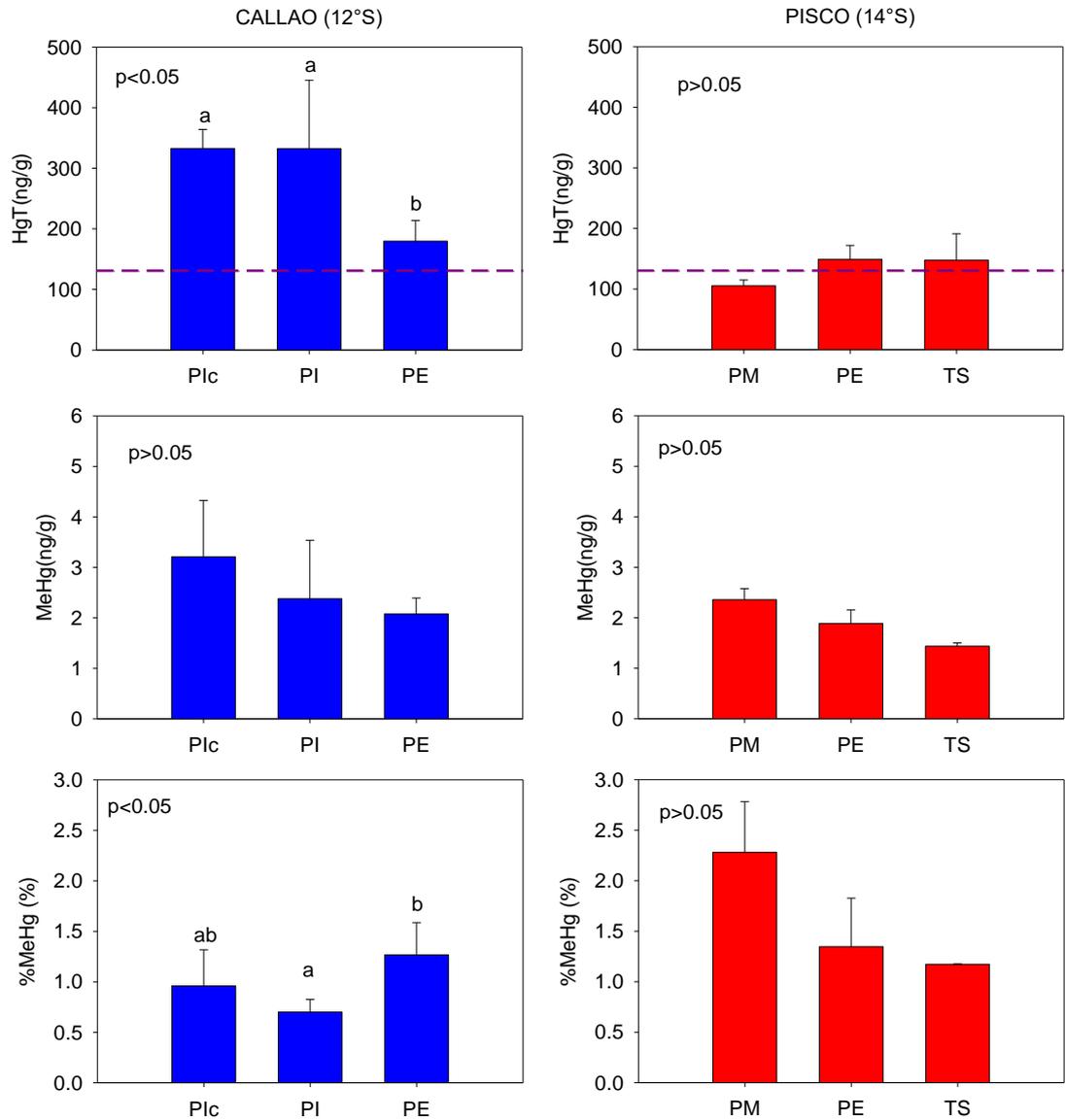
El análisis Kruskal-Wallis entre grupos y su posterior test post hoc de Dunn con corrección de Bonferroni ( $p < 0.05$ ) para las estaciones seleccionadas en Callao y Pisco muestra diferencias significativas entre las PIc/PI con la PM, PE y TS de Pisco, teniendo la PE de Callao, homogeneidad con Callao (PIc/PI) y Pisco (PM, PE y TS).

En relación con las concentraciones de MeHg, tanto en Callao como en Pisco no se observan diferencias significativas entre las concentraciones encontradas en las diferentes estaciones asociadas al gradiente batimétrico. Aunque no es significativo se observa en ambos casos cierta tendencia a disminuir hacia la parte más profunda (figura 18). En Callao en la estación PIc alcanzó concentraciones de hasta 4.62 ng/g y un promedio de 2.98 ng/g, mientras en PI y la PE los valores son menores. En el caso de Pisco fluctúan entre 2.20 en la PM, y 1.39 en el TS.

Finalmente, con respecto al % MeHg la distribución espacial en Callao muestra diferencias significativas entre la PI y PE, mientras la PIc no se diferencia con ninguna de las estaciones dada la variabilidad de los resultados. Se observa un ligero incremento en la PE. En el caso de Pisco no hay diferencias significativas (tabla 4), sin embargo la tendencia es a disminuir hacia la parte más oceánica. Por su parte la PM de Pisco con porcentajes mayores a 2% supera los valores encontrados en Callao.

**Tabla 4.** Análisis de Kruskal-Wallis del gradiente batimétrico frente a Callao (12°S) y Pisco (°S) y su posterior test post hoc de Dunn con corrección de Bonferroni, para indicar los grupos significativamente diferentes. El nivel de significancia de nivel  $\alpha = 0.05$ . Se indica los valores significativos en letra negrita, n.s: no significativo. Plc: Plataforma interna costera, PI: Plataforma interna, PE: Plataforma externa.

	<b>valor-Chi</b>	<b>GL</b>	<b>p-valor</b>	<b>Grupos Homogéneos</b>
<b>CALLAO (12°S)</b>				
HgT	8.35	2	<b>0.02</b>	<u>Plc</u> <u>PI</u> <u>PE</u>
MeHg	3.79	2	0.15	n.s
%MeHg	7.28	2	<b>0.03</b>	<u>PI</u> <u>Plc</u> <u>PE</u>
<b>PISCO (14°S)</b>				
HgT	5.42	2	0.07	n.s
MeHg	4.57	2	0.10	n.s
%MeHg	3.43	2	0.18	n.s



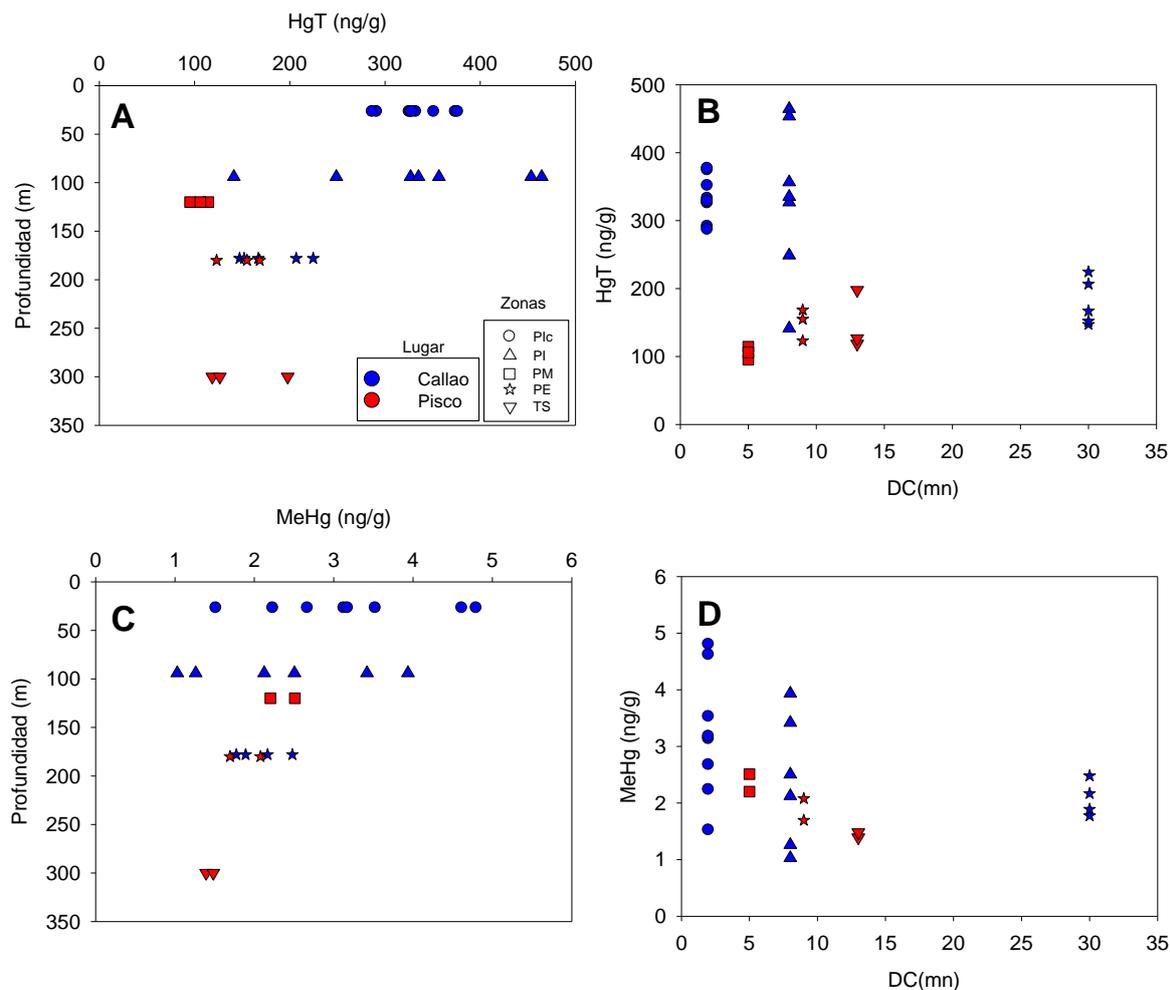
**Figura 18.** Variación batimétrica frente a Callao (12°S) y Pisco (14°S). Significancia del test Kruskal Wallis en la parte superior mientras que las letras indican las diferencias estadísticamente significativas del test post hoc de Dunn con corrección de Bonferroni en los primeros 2 cm. Las zonas son Plc: Plataforma interna costera, PI: Plataforma interna, PM: Plataforma media, PE: Plataforma externa, TS: Talud superior. Además, se señalan donde estándares de calidad de sedimento de Canadá los TELs (130ng/g) con la línea morada.

A fin de establecer el patrón de la distribución espacial del HgT y MeHg con respecto a la profundidad y distancia de la costa (DC) frente a Callao (12°S) y Pisco (14°S) se presenta en la figura 19.

Los mayores valores de HgT se presentaron en Callao en las estaciones con profundidades menores a 100 m superando las concentraciones de 400ng/g, dos veces la magnitud encontrada en Pisco (> 100 m), donde no alcanzan los 200ng/g.

Con respecto al MeHg, el patrón es similar al HgT, las estaciones más someras presentaron las mayores concentraciones (4.8 ng/g presente) en Callao (< 100 m) pero también se observa una mayor variabilidad. A medida que se incrementa la profundidad las concentraciones y variabilidad disminuyeron (< 3 ng/g). En Pisco el MeHg presentó menor variabilidad y concentración (<3 ng/g) y además disminuyó con la profundidad.

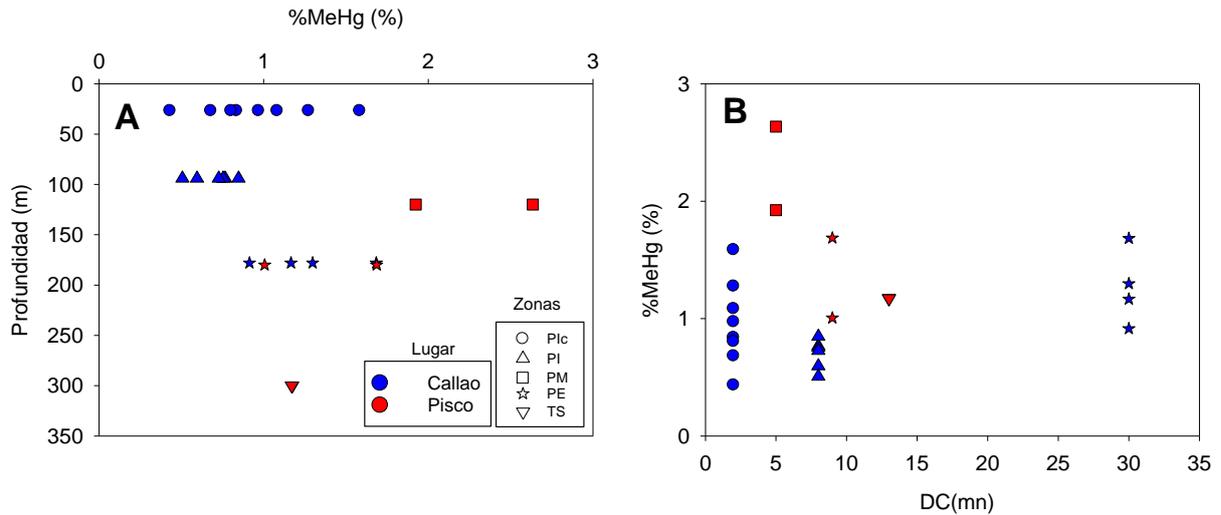
Con respecto a la distancia a la costa, las estaciones más costeras de Callao presentaron una mayor variabilidad y concentración que las estaciones que están más alejadas. Sin embargo, el patrón en Pisco mostró una tendencia inversa, aunque no significativa (tabla 4).



**Figura 19.** Distribución de HgT y MeHg en los primeros 2cm superficiales de sedimento, frente a Callao 12°S y Pisco 14°S con respecto a la Profundidad (A y C) y la Distancia de la costa (DC), figuras B y D. La leyenda de lugar, el color azul es en Callao y rojo en Pisco. La leyenda de Zona, indica tanto para Callao como Pisco, los círculos: Plataforma interna costera (Plc), triángulos arriba: Plataforma interna (PI), cuadrado: Plataforma media (PM), estrellas: Plataforma externa (PE) y triángulo abajo: Talud superior (TS).

En relación al %MeHg al igual que el HgT y MeHg la estación más somera presentó la mayor variabilidad lo cual disminuye hacia las estaciones más profundas. En Pisco a una profundidad intermedia (120m) se observa el mayor porcentaje de metilación disminuyendo hacia la profundidad (300 m) (figura 20 A).

Con respecto a la distancia a la costa (DC) se observó en las estaciones más costeras una mayor variabilidad que disminuye con la distancia. Los mayores porcentajes de metilación se encuentran en Pisco en la estación más costera (figura 20 B), mientras en Callao aumenta ligeramente hacia las 30 mn.



**Figura 20.** Distribución de MeHg% en los primeros 2cm superficiales de sedimento, frente a Callao 12°S y Pisco 14°S con respecto a la A) Profundidad y la B) Distancia de la costa (DC). La leyenda de lugar, el color azul es en Callao y rojo en Pisco. La leyenda de Zona, indica tanto para Callao como Pisco, los círculos: Plataforma interna costera (PIC), triángulos arriba: Plataforma interna (PI), cuadrado: Plataforma media (PM), estrellas: Plataforma externa (PE) y triángulo abajo: Talud superior (TS).

En conclusión, las mayores concentraciones de HgT y MeHg frente a Callao se presentaron en la plataforma interna con un alto grado de variabilidad y con diferencias significativas con la plataforma externa, mientras que en Pisco no presentaron diferencias significativas a lo largo del gradiente batimétrico (PM, PE y TS).

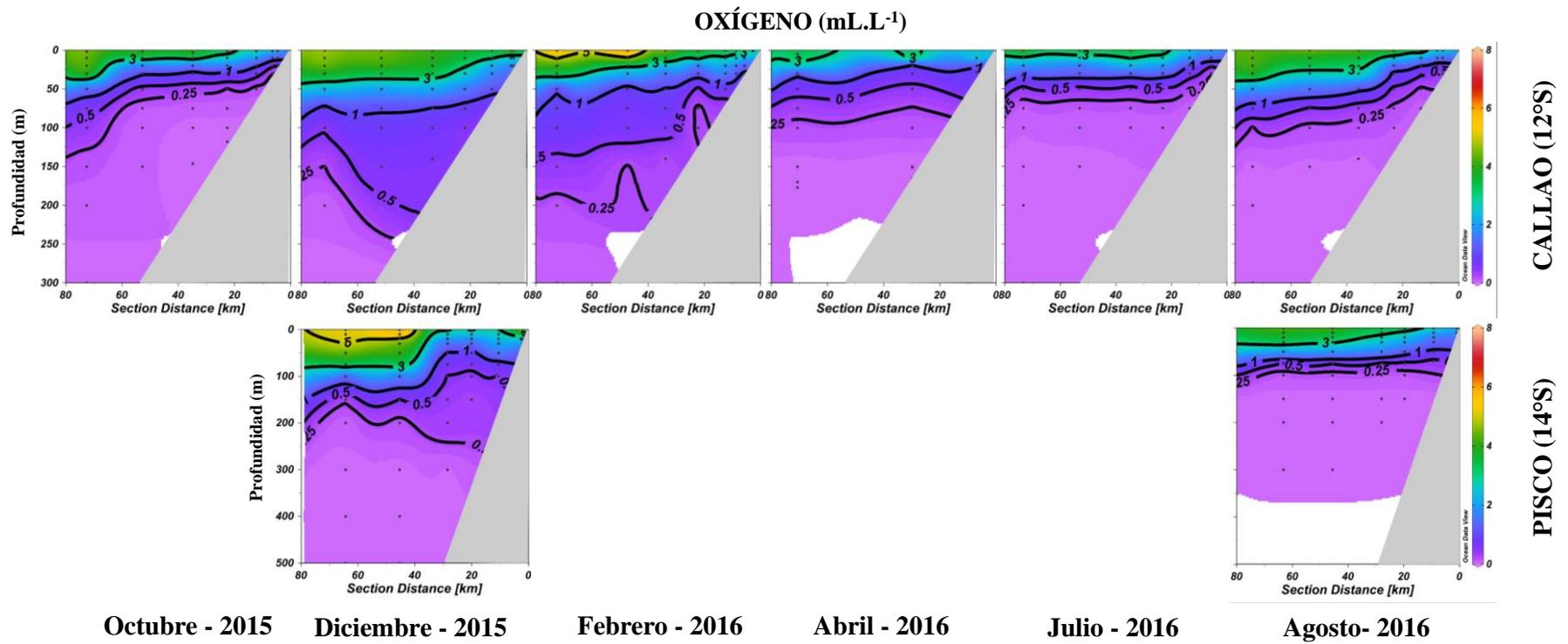
En relación al MeHg a un nivel de significancia de  $\alpha=0.05$  no existieron diferencias significativas en Callao y Pisco. Aunque si se detectaron diferencias a un nivel de significancia ( $\alpha=0.1$ ) entre la estación más somera y costera (PM) y la

ubicada a mayor profundidad y distancia a la costa (TS) en Pisco. En Callao la tendencia fue en orden inverso incrementándose hacia la PE.

#### ***4.3.2. Caracterización de las condiciones de oxígeno y caracterización geoquímica de los sedimentos superficiales de la plataforma frente a Callao (12°S) y Pisco (14°S)***

##### ***4.3.2.1. Caracterización de la ZMO y del oxígeno de fondo***

La distribución de oxígeno en la columna de agua, y en particular de la ZMO ( $< 0.5 \text{ mL.L}^{-1}$ ), se presenta en la figura 21. La ZMO frente a Callao presentó durante el estudio una distribución somera en octubre 2015 alcanzando en la costa profundidades menores a 50m reflejando un periodo con predominio de ACF y condiciones deficientes en oxígeno en toda la plataforma. A partir de diciembre 2015 y hasta abril 2016 se profundizó principalmente en la costa lo que determinó que las estaciones de la plataforma interna se encuentren en condiciones de mayor oxigenación con respecto a la E5, en la plataforma externa que se mantuvo en condiciones de mínimo oxígeno. Finalmente en julio y agosto se observa una posición incluso más somera en la costa con una mayor cobertura de estas aguas deficientes en oxígeno en a la plataforma tanto interna como externa, incluso con valores menores a  $0.25 \text{ mL.L}^{-1}$ , dentro de los 20m (~40km) y dentro de los 30m de profundidad. Al igual que en Callao, frente a Pisco en diciembre 2015 el límite superior de la ZMO se encontró profundo cerca a los 200m. En agosto 2016 la oxiclina se observó en los primeros 50m mientras la ZMO se distribuyó desde los 100m.



**Figura 21.** Perfil vertical de oxígeno, frente a Callao 12°S y Pisco (14°S) durante el estudio.

La plataforma se encuentra bajo la influencia de condiciones deficientes en oxígeno que por debajo de los 100m con valores menores a  $0.5\text{mL.L}^{-1}$  e incluso a  $0.25\text{ mL.L}^{-1}$ .

Además, se resume en la tabla 4 las condiciones de superficie y fondo en la tabla 5.

**Tabla 5.** Cuadro resumen del oxígeno en superficie y fondo durante el estudio.

Lugar	Estación.	Fecha	Oxígeno ( $\text{mL.L}^{-1}$ )	
			Superficie	Fondo
Callao (12°S)	E0	Oct – 2015	3.51	0.05
		Dic – 2015	6.69	0.43
		Feb – 2016	4.04	0.99
		Jul – 2016	1.78	0.06
		Agos – 2016	3.56	0.14
	E2	Oct – 2015	4.16	0.04
		Dic – 2015	3.89	0.29
		Feb – 2016	4.20	0.21
		Jul – 2016	2.89	0.04
		Agos – 2016	5.39	0.05
	E5	Oct – 2015	4.41	0.08
		Dic – 2015	4.68	0.57
		Feb – 2016	6.83	0.20
		Jul – 2016	3.91	0.04
		Agos – 2016	5.14	0.04
Pisco (14°S)	E13	Dic – 2015	2.96	0.26
		Agos – 2016	5.08	0.04
	E12	Dic – 2015	4.17	0.27
		Agos – 2016	5.70	0.04
	E11	Dic – 2015	3.65	0.05
Agos – 2016		4.13	0.04	

#### **4.3.2.2. Caracterización geoquímica de la MO: concentración y labilidad**

En este capítulo se direcciona en el segundo objetivo de la investigación. La figura 22 presenta los resultados obtenidos en relación a la caracterización de la materia orgánica (MO): concentración y labilidad (la denominación fracción lábil de la MO, es aquella parte de fitodetritus poco degradado y alta reactividad y disponible potenciabile para consumidores heterotróficos. Mientras que la fracción refractaria reflejaría aquel fitodetritus altamente degradado y baja reactividad con menores rangos de asimilación por la biota.) en los sedimentos superficiales de la plataforma central frente a Callao (12°S) y Pisco (14°S)

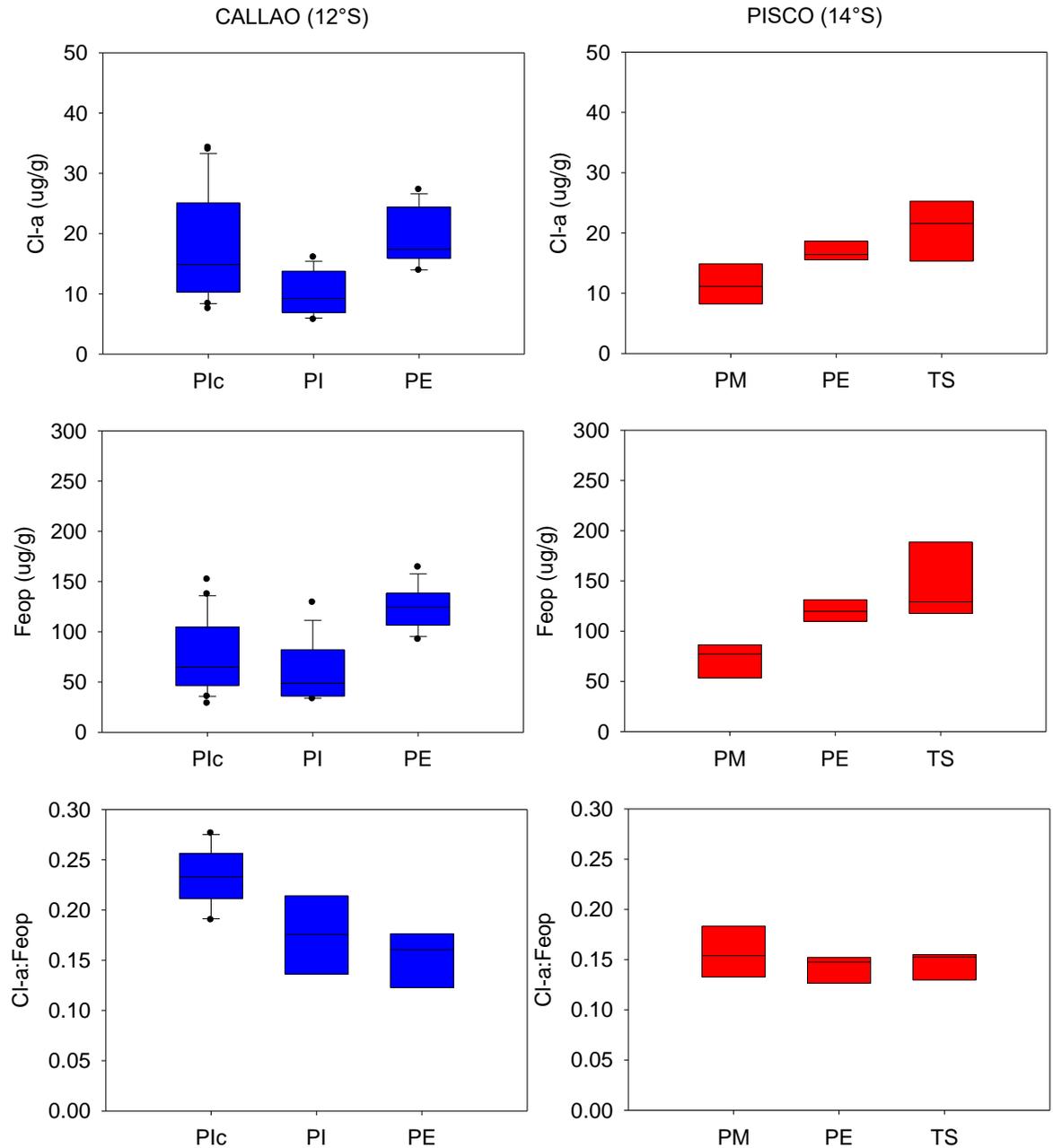
Los sedimentos superficiales frente a Callao presentaron concentraciones de Cl-a en la estación más somera (PIc) entre 7.51 y 34.22µg/g (Figura 24). En la PI y PE hubo una menor variación con concentraciones entre 5.70 y 16.02µg/g y desde 13.86 a 27.25µg/g respectivamente.

En Pisco, el gradiente batimétrico se refleja con concentraciones de Cl-a que se incrementa con la profundidad desde 6.50 µg/g en la PM hasta 27.18 µg/g en el TS.

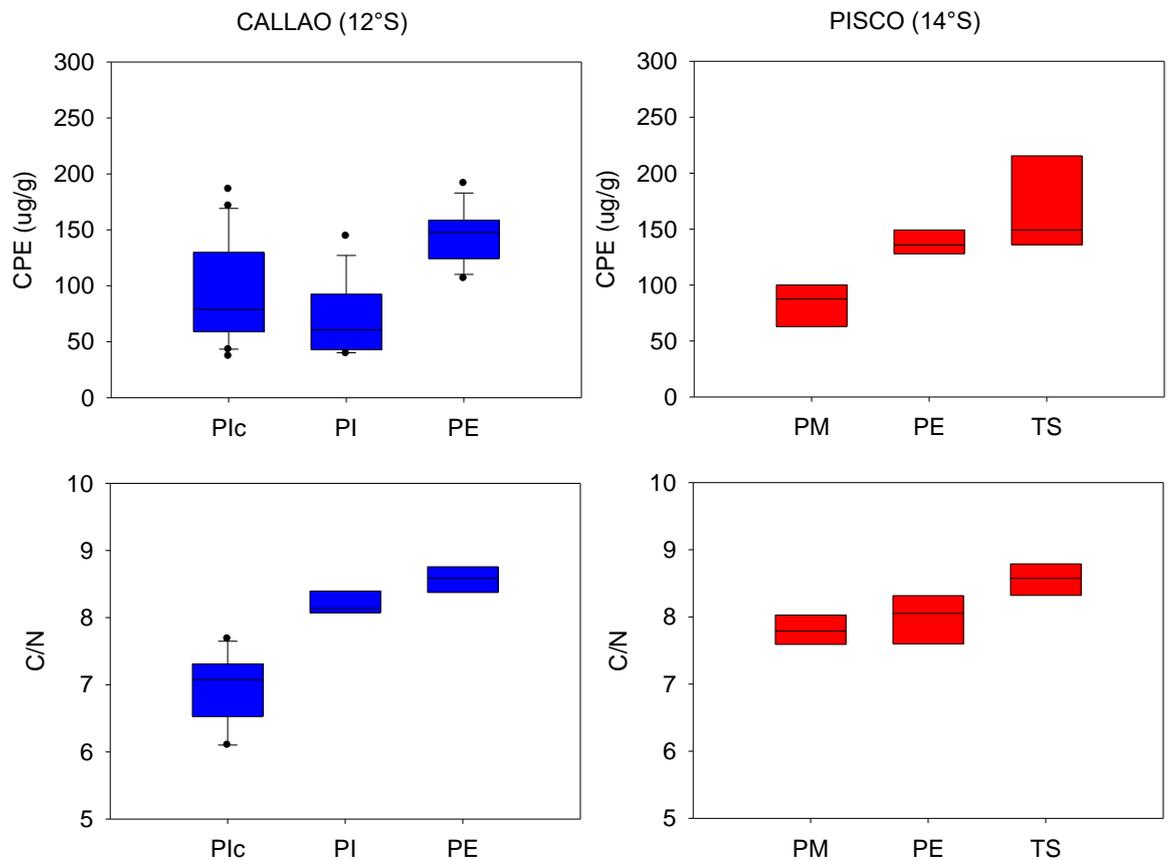
Los feopigmentos (Feop) presentaron el mismo patrón de distribución que la Cl-a, incrementándose hacia la PE, desde 28.58 hasta 164.14µg/g. Mientras en los sedimentos Pisco fluctuó desde valores de 35.12 µg/g en la PM y un máximo de 201.06µg/g en el TS.

Por el contrario el ratio entre Cl-a:Feop, presentó una marcada disminución con el gradiente batimétrico, más marcado en Callao, con valores máximos de 0.28

en la Plc hasta 0.12 en la PE. En el caso de Pisco fue ligera la disminución con el gradiente batimétrico entre 0.19 y 0.12 (figura 22).



**Figura 22.** Análisis en el gradiente batimétrico de las variables geoquímicas de Cl-a, Feop, Cl-a:Feop, CPE, CHO y PRT. Las zonas son Plc: Plataforma interna costera, PI: Plataforma interna, PM: Plataforma media, PE: Plataforma externa, TS: Talud superior.



*Continuación de la Figura 26*

La suma de Cl-a con los Feop, nos da una señal de los pigmentos cloroplásticos equivalentes (CPE), lo cual igualmente varía desde 36.91 a 186.12µg/g en la Plc, de 39.43 a 144.24µg/g en la pI y se incrementa a 106.39 a 191.39µg/g en la PE. En el caso de Pisco en el talud alcanza valores mayores a los de Callao (224.61µg/g) y un gradiente más definido.

La razón C/N nos da una señal inversa al ratio Cl-a:Feop, aumentando con el gradiente batimétrico, con valores entre 6.10 y 7.68 en la Plc y 8.29 a 8.80 en la

PE. Pisco presenta igualmente cierto incremento con valores entre 7.54 y 8.79 ligeramente superiores a los de la PIC en Callao (figura 22).

En resumen, los sedimentos superficiales frente a Callao y Pisco muestran un patrón que indica mayores valores de calidad/labilidad de la MO en la PIC disminuyendo hacia la PE con un patrón similar en Pisco entre la PM y el TS. Por su parte la cantidad de MO aumenta con la profundidad en Callao y Pisco.

#### ***4.3.2.3. Origen de la MO: caracterización de la MO (en términos del C/N y señales isotópicas)***

En este capítulo se direcciona en el segundo objetivo de la investigación.

El  $C_{org\ total}$  en Callao y Pisco se caracterizó por el incremento hacia las estaciones más profundas (PE, TS) alcanzando valores mayores a 15% y en las estaciones más someras menores a 10%, siendo significativas las diferencias entre las estaciones ( $p < 0.05$ ) (tabla 6 y figura 23).

La señal isotópica de  $\delta^{13}C$  tuvo una mayor variabilidad en Callao en la PIC alcanzando los valores más enriquecidos  $\delta^{13}C$  (-20.0) y entre la PI y la PE disminución en el enriquecimiento, aunque no observándose diferencias significativas ( $p > 0.05$ ). En Pisco se observa hacia el TS valores de -20.8 aunque no existiendo diferencias significativas entre estaciones (tabla 6 y figura 23).

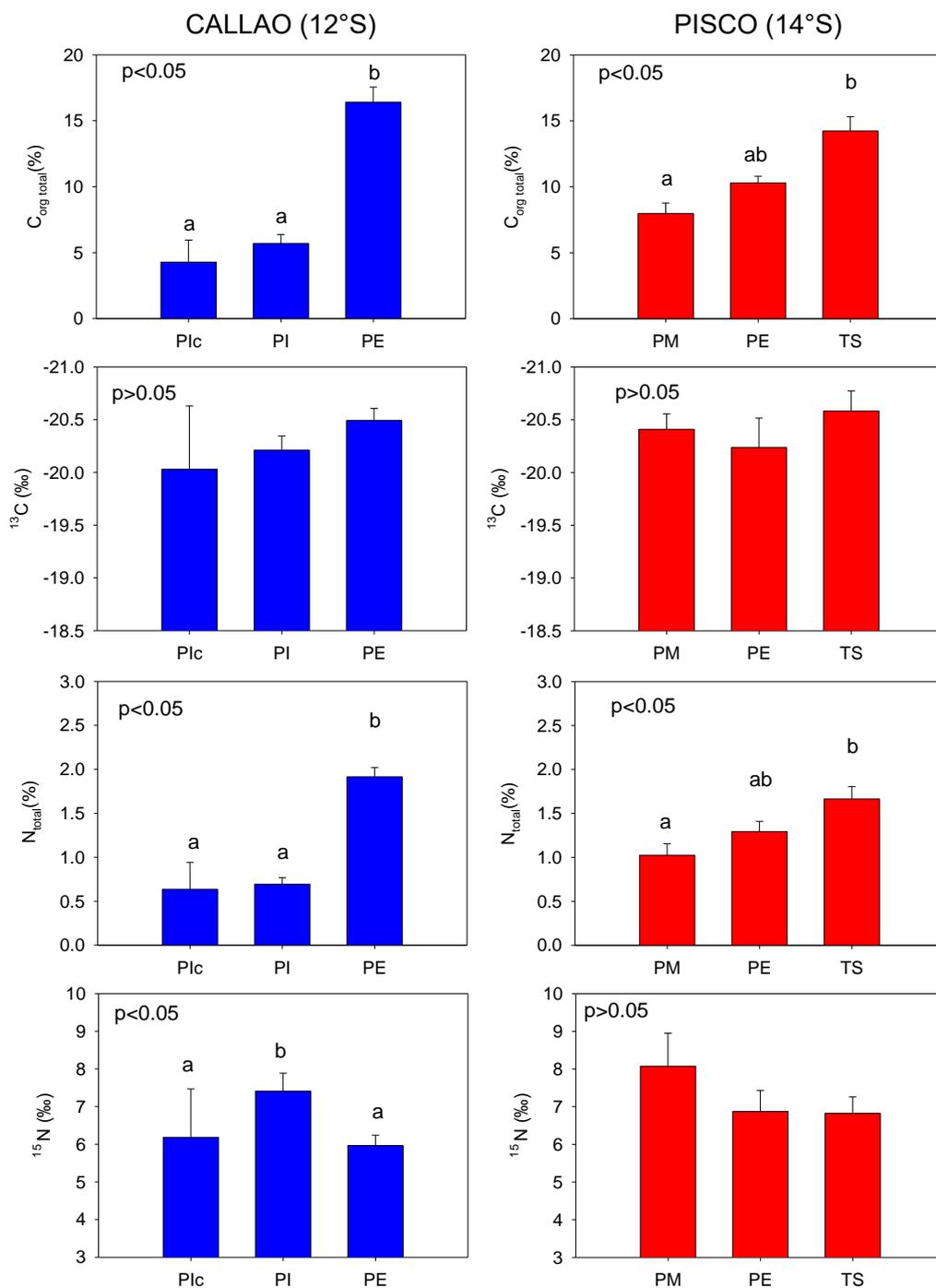
El  $N_{total}$  tuvo una mayor concentración en los ambientes más profundos con poca variación en la plataforma interna de Callao, mientras en el caso de Pisco se incrementa hacia el TS presentando diferencias significativas entre estaciones ( $p < 0.05$ ). El test post hoc de Dunn con corrección de Bonferroni, indicó diferencias

significativas en Callao entre la PE diferente de la PIc y PI, mientras en Pisco el TS, aun presento homogeneidad con la PE pero fue significativamente diferente de la PM (tabla 6 y figura 25).

La señal isotópica de  $\delta^{15}\text{N}$  indica que en Callao en la PI presento diferencias significativas con la PIc y la PE (prueba de prueba de Kruskal-Wallis, valor de Chi = 10.44,  $p < 0.05$ ) para luego realizarse el test post hoc de Dunn con corrección de Bonferroni, e indicar los grupos con homogéneos de la PE y PIc y estadísticamente diferente de la PI. Mientras que en Pisco no se encontraron diferencias significativas a un menor nivel de significancia de  $\alpha = 0.05$  (prueba de prueba de Kruskal-Wallis,  $p > 0.05$ ) pero con una tendencia de su mayor enriquecimiento de  $\delta^{15}\text{N}$  en la PM, ver tabla 6 y figura 23.

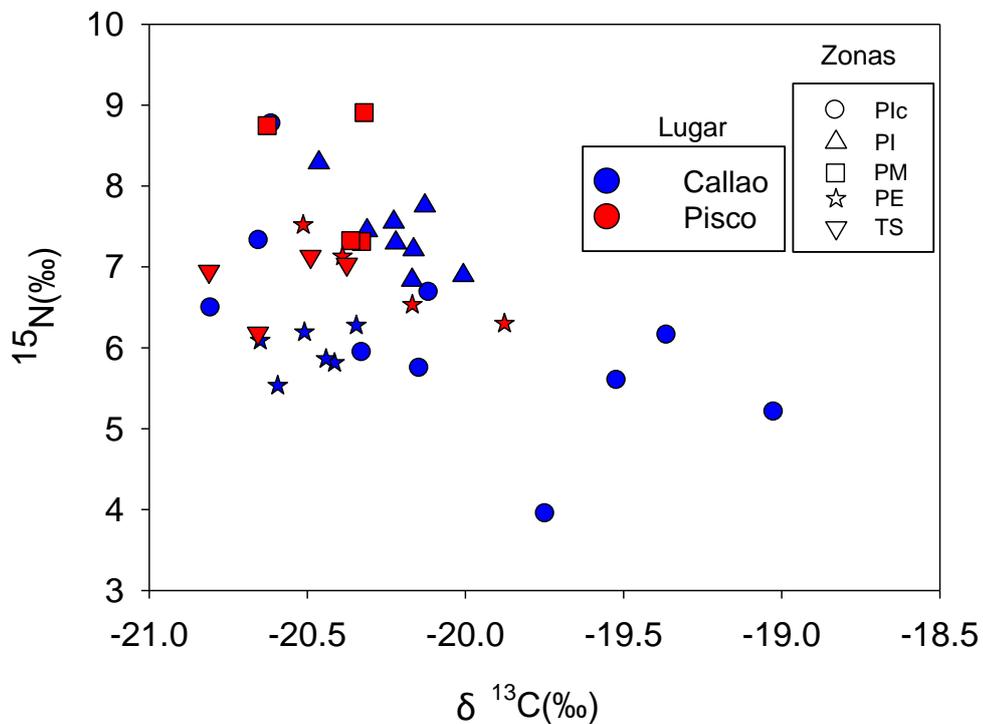
**Tabla 6.** Análisis de Kruskal-Wallis de las profundidades Las zonas son Plc: Plataforma interna costera, PI: Plataforma interna, PM: Plataforma media, PE: Plataforma externa, TS: Talud superior en Callao y Pisco y su posterior test post hoc de Dunn con corrección de Bonferroni, para indicar los grupos significativamente diferentes. El nivel de significancia de nivel  $\alpha = 0.05$ . Se indica los valores significativos en letra negrita, n.s: no significativo.

	valor-Chi	GL	p-valor	Grupos Homogéneos
<b>CALLAO (12°S)</b>				
C <sub>org</sub> total	15.14	2	<b>0.00</b>	<u>Plc</u> <u>PI</u> <u>PE</u>
$\delta^{13}\text{C}$	5.14	2	0.08	n.s
N <sub>total</sub>	13.97	2	<b>0.00</b>	<u>Plc</u> <u>PI</u> <u>PE</u>
$\delta^{15}\text{N}$	10.44	2	<b>0.01</b>	<u>Plc</u> <u>PE</u> <u>PI</u>
<b>PISCO (14°S)</b>				
C <sub>org</sub> total	9.85	2	<b>0.01</b>	<u>PM</u> <u>PE</u> <u>TS</u>
$\delta^{13}\text{C}$	3.58	2	0.17	n.s
N <sub>total</sub>	9.85	2	<b>0.01</b>	<u>PM</u> <u>PE</u> <u>TS</u>
$\delta^{15}\text{N}$	5.81	2	0.06	n.s



**Figura 23.** Análisis entre profundidades. Significancia del test Kruskal Wallis en la parte superior mientras que las letras indican las diferencias estadísticamente significativas del test post hoc de Dunn con corrección de Bonferroni. Las zonas son Plc: Plataforma interna costera, PI: Plataforma interna, PM: Plataforma media, PE: Plataforma externa, TS: Talud superior.

La relación de los análisis de isótopos de carbono y nitrógeno ( $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$ ) en los sedimentos de la plataforma central se presentan en la figura 24. Al igual que en los otros parámetros asociados con la MO la estación somera y costera (PIc) de Callao presenta una mayor variabilidad alcanzando un significativo enriquecimiento de  $\delta^{13}\text{C}$  (-19.0‰) y empobrecimiento de  $\delta^{15}\text{N}$  (< 7 ‰), indicando procesos y condiciones de fraccionamiento propias de este ambiente que se diferencia de las otras estaciones. Las estaciones más profundas tanto en Callao como Pisco muestra valores cercanos a -20.5‰ de  $\delta^{13}\text{C}$  y de 7 ‰ de  $\delta^{15}\text{N}$ .

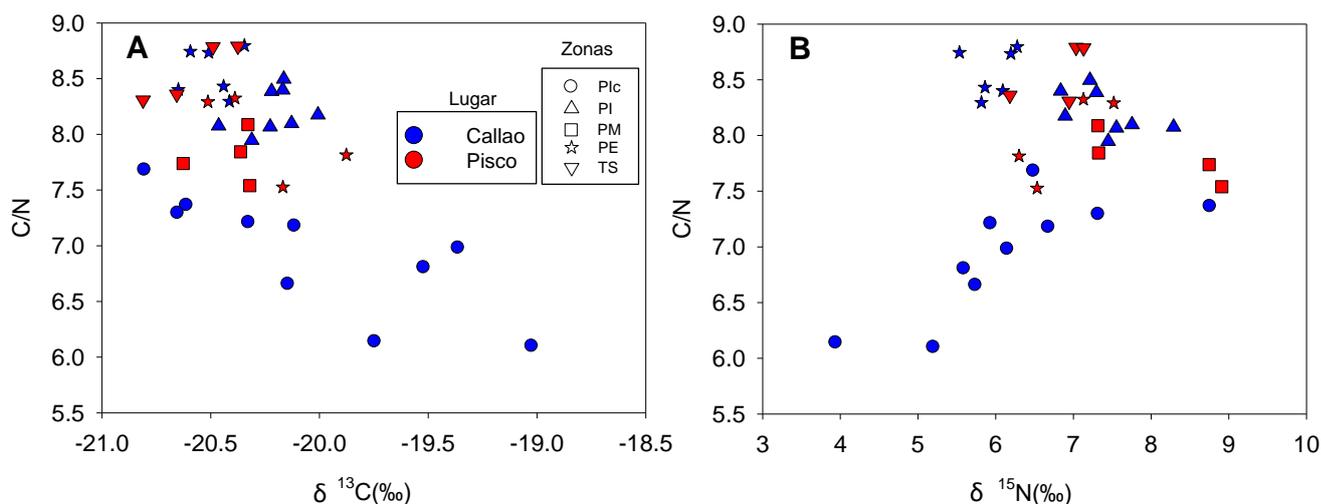


**Figura 24.** Relación de los isotopos de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$ . La leyenda de lugar, el color azul es en Callao y rojo en Pisco. La leyenda de Zona, indica tanto para Callao como Pisco, los círculos: Plataforma interna costera (PIc), triángulos arriba: Plataforma interna (PI), cuadrado: Plataforma media (PM), estrellas: Plataforma externa (PE) y triangulo abajo: Talud superior (TS).

Al comparar los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$  en relación a la razón C/N se observa en el caso de la estación más somera de Callao condiciones de mayor labilidad de la MO ( $\text{C/N} < 7$ ) y menor enriquecimiento en  $\delta^{13}\text{C}$  ( $< -20.0$ ). Las estaciones más profundas de Callao y Pisco, mostró mayor enriquecimiento de  $\delta^{13}\text{C}$  (figura 25 A).

En relación con los valores isotópicos de  $\delta^{15}\text{N}$  presentó las condiciones de mayor empobrecimiento asociado con una MO de mayor labilidad, disminuyendo la labilidad y aumentando el enriquecimiento de  $\delta^{15}\text{N}$  en ambientes de mayor profundidad. Se observa una tendencia directa de  $\delta^{15}\text{N}$  con el ratio C/N en Callao, mientras en Pisco fue inversa.

En Pisco, el mayor enriquecimiento de  $\delta^{15}\text{N}$  estuvo asociado a ambientes de menor profundidad y mayores  $\text{N}_{\text{total}}$  ( $< \text{C/N}$ ), mientras el menor enriquecimiento de  $\delta^{13}\text{N}$  y mayores a  $\text{C}_{\text{org total}}$  ( $> \text{C/N}$ ) se presentaron en sedimentos de mayor profundidad, (figura 25 B)



**Figura 25.** Relación de las señales isotópicas A)  $\delta^{13}\text{C}$  con el ratio C/N y B)  $\delta^{15}\text{N}$  con el ratio C/N. La leyenda de lugar, el color azul es en Callao y rojo en Pisco. La leyenda de Zona, indica tanto para Callao como Pisco, los círculos: Plataforma interna costera (Plc), triángulos arriba: Plataforma interna (PI), cuadrado: Plataforma media (PM), estrellas: Plataforma externa (PE) y triángulo abajo: Talud superior (TS).

En resumen, las señales isotópicas de la MO indican una fuente marina, con una alta variabilidad de señales isotópicas de  $\delta^{13}\text{C}$  en la Plc y mayor enriquecimiento en la PE de Callao y TS de Pisco. El mayor enriquecimiento de  $\delta^{15}\text{N}$  se encontró en la PI de Callao y PM de Pisco y los  $\%C_{\text{org total}}$  y  $\%N_{\text{total}}$  aumentaron con la profundidad incrementando los valores C/N.

En el MeHg y  $\%\text{MeHg}$  presento una tendencia negativa significativa mayor a los 50% de variabilidad explicada pero sin diferencias significativas.

**4.3.2.4. Variaciones espaciales de aspectos biogeoquímicos generales de sedientos superficiales frente a Callao y Pisco**

En relación a los valores espaciales en cada estación de estudio se presenta la siguiente tabla 7, donde se indica un gradiente en las condiciones geoquímicas donde la estación de la P1c presenta mayores de variabilidad (mayores desviaciones estandar) y las estaciones de Callao presenta pulsos de oxigenación mayores con respecto a Pisco

**Tabla 7.** Características promedias geoquímicas y condiciones de fondo de mar durante el estudio y datos históricos. Los paréntesis son los valores de las desviaciones estándar. TFM: temperatura de fondo de mar, OFM: oxígeno de fondo de mar y SFM: salinidad de fondo de mar. ND datos no disponibles. P1c: plataforma interna costera, P1: plataforma interna, P2: plataforma media, P3: plataforma externa y TS: talud superior.

Lugar	Callao (12°S)			Pisco (14°S)		
	P1c	P1	P2	P3	P4	TS
Zonas						
Estación	E0	E2	E5	E13	E12	E11
Profundidad	27m	94m	178m	120m	180m	300m
Variables del fondo						
Cl-a (µg/g)	17.43 (6.87)	10.02 (3.04)	19.20 (4.63)	11.85 (3.92)	16.91 (1.33)	20.75 (3.65)
Feop (µg/g)	75.45(29.38)	60.92 (21.53)	124.53 (19.26)	79.18 (31.30)	120.37 (11.34)	145.24 (15.56)
CPE (µg/g)	92.88 (36.12)	70.95 (23.89)	143.73 (22.12)	91.02 (34.78)	137.28 (11.67)	165.98 (18.99)
CHO (mg/g)	1.64 (1.77)	1.20 (1.19)	3.31 (2.94)	0.34 (0.12)	2.81 (2.85)	2.86 (0.24)
PRT (mg/g)	3.64 (0.56)	3.33 (0.40)	3.66 (0.42)	3.30 (0.04)	3.35 (0.19)	3.58 (0.50)
C <sub>org total</sub> (%)	4.28 (1.67)	5.70 (0.67)	16.41 (1.15)	7.97 (0.80)	10.29 (0.50)	14.23 (1.09)
N <sub>total</sub> (%)	0.64 (0.31)	0.69 (0.07)	1.91 (0.10)	1.02 (0.13)	1.29 (0.12)	1.66 (0.14)
S <sub>total</sub> (%)	0.72 (0.16)	1.20 (0.21)	1.14 (0.10)	0.96 (0.06)	1.15 (0.13)	1.01 (0.06)
MOT (%)	10.41 (1.50)	2.38 (1.15)	2.08 (0.31)	2.36 (0.22)	1.89 (0.27)	1.44 (0.06)
TFM (°C)	16.48(1.50)	15.85 (1.09)	14.11 (1.06)	15.11 (0.95)	14.05 (1.41)	12.72 (0.46)
OFM (mL/L)	0.34 (0.40)	0.15 (0.12)	0.22 (0.31)	0.15 (0.15)	0.15 (0.16)	0.04 (0.01)
SFM	35.08 (0.06)	35.06 (0.06)	34.96 (0.07)	35.00 (0.04)	34.96 (0.09)	34.88 (0.05)
<b>HISTORICO</b>						
MOT (%)	10.31(1.76)	12.98 (1.86)	27.40 (1.76)	19.68 (7.40)	16.97 (4.24)	18.59(6.08)
H <sub>2</sub> S(µM)	0.15-716.35	0.30-10.25	0.15-4.59	359.86	0.15	0.46

#### **4.4. Distribución temporal del HgT, MeHg y %MeHg y características geoquímicas en los sedimentos superficiales de la plataforma central de Perú.**

Es este capítulo se abordan las condiciones del fondo marino, principalmente los niveles de Hg (HgT y MeHg) y factores que lo modulan en los sedimentos superficiales temporalmente.

##### ***4.4.1. Cambios temporales de las concentraciones de HgT en Callao y Pisco en primavera e invierno.***

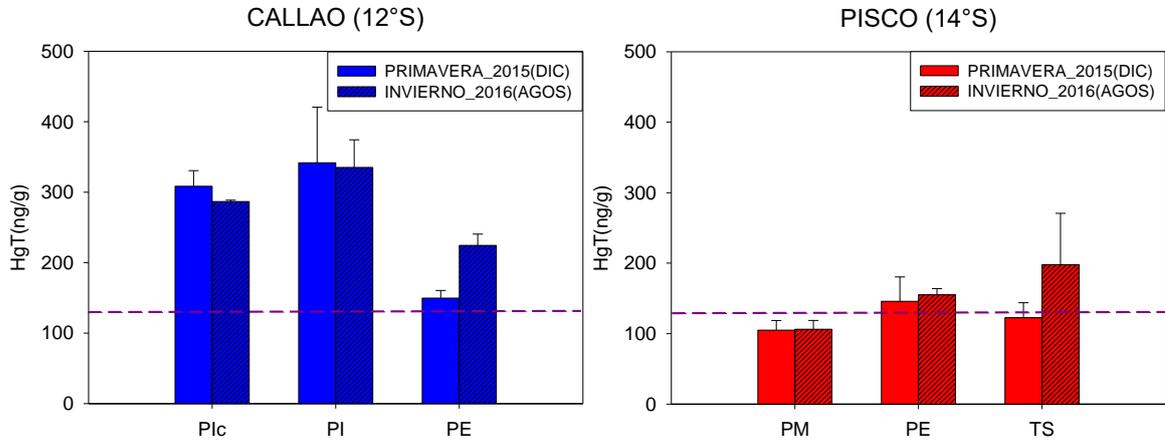
Esta sección se direcciona para entender los cambios temporales según el primer objetivo de la investigación.

Se analizaron las concentraciones de HgT frente a Callao y Pisco en diferentes períodos del año, primavera (diciembre 2015) e invierno (agosto 2016) caracterizados por condiciones diferentes (figura 26).

Los sedimentos frente a Callao no presentaron diferencias significativas en las concentraciones de HgT entre primavera e invierno en las estaciones asociadas con la plataforma interna. Por su parte en la plataforma externa (PE) si mostró diferencias entre primavera e invierno alcanzando concentraciones de  $149,67 \pm 10,80$  ng/g menores que las de invierno ( $224,51 \pm 16,10$  ng/g).

Un patrón similar se observa en Pisco con valores similares en las estaciones con menor profundidad de la plataforma mientras en el TS se observa el incremento en invierno alcanzando valores de hasta  $197,73 \pm 73,08$  ng/g (figura 26). El análisis Kruskal-Wallis entre grupos y su posterior test post hoc de Dunn con corrección de

Bonferroni de estacionalidad ( $p > 0.05$ ) en Callao y Pisco el cual indicó que no hay diferencias significativas.



**Figura 26.** Variación temporal del HgT entre primavera 2015 e invierno 2016 en los primeros 2 cm de sedimento. Las zonas son Plc: Plataforma interna costera, PI: Plataforma interna, PM: Plataforma media, PE: Plataforma externa, TS: Talud superior. Además, se señalan donde estándares de calidad de sedimento de Canadá los TELs (130ng/g) con la línea morada.

En la variación temporal en la Plc, la estación E0, presento una ligera tendencia negativa de las concentraciones de HgT ( $p < 0.05$ ) estas diferencias entre octubre, 2015-agosto 2016, podrían responder a cambios de productividad asociados a El Niño y Post Niño lo cual se veía en la dilución de la MO con el Hg asociado a ella.

#### ***4.4.2. Cambios temporales en las características geoquímicas de la materia orgánica en los sedimentos superficiales frente a Callao y Pisco***

Los sedimentos frente a Callao muestran una disminución entre primavera (diciembre) 2015 a invierno (agosto) 2016 en las concentraciones de Cl-a y Feop en todas las zonas (PIc, PI y PE) siendo sus mayores valores en la PE (figura 27).

En la PIc, la ratio Cl-a: Feop aumento en invierno 2016, mientras que en la PI y PE la tendencia fue a disminuir.

En relación a los aportes de  $C_{org\ total}$  y  $N_{total}$ , las tendencias fueron a aumentar en invierno 2016 en todas las zonas y con mayor acumulación en la PE. Lo cual se reflejó en las menores ratios en invierno en la PIc, indicando una mayor labilidad que en diciembre 2015.

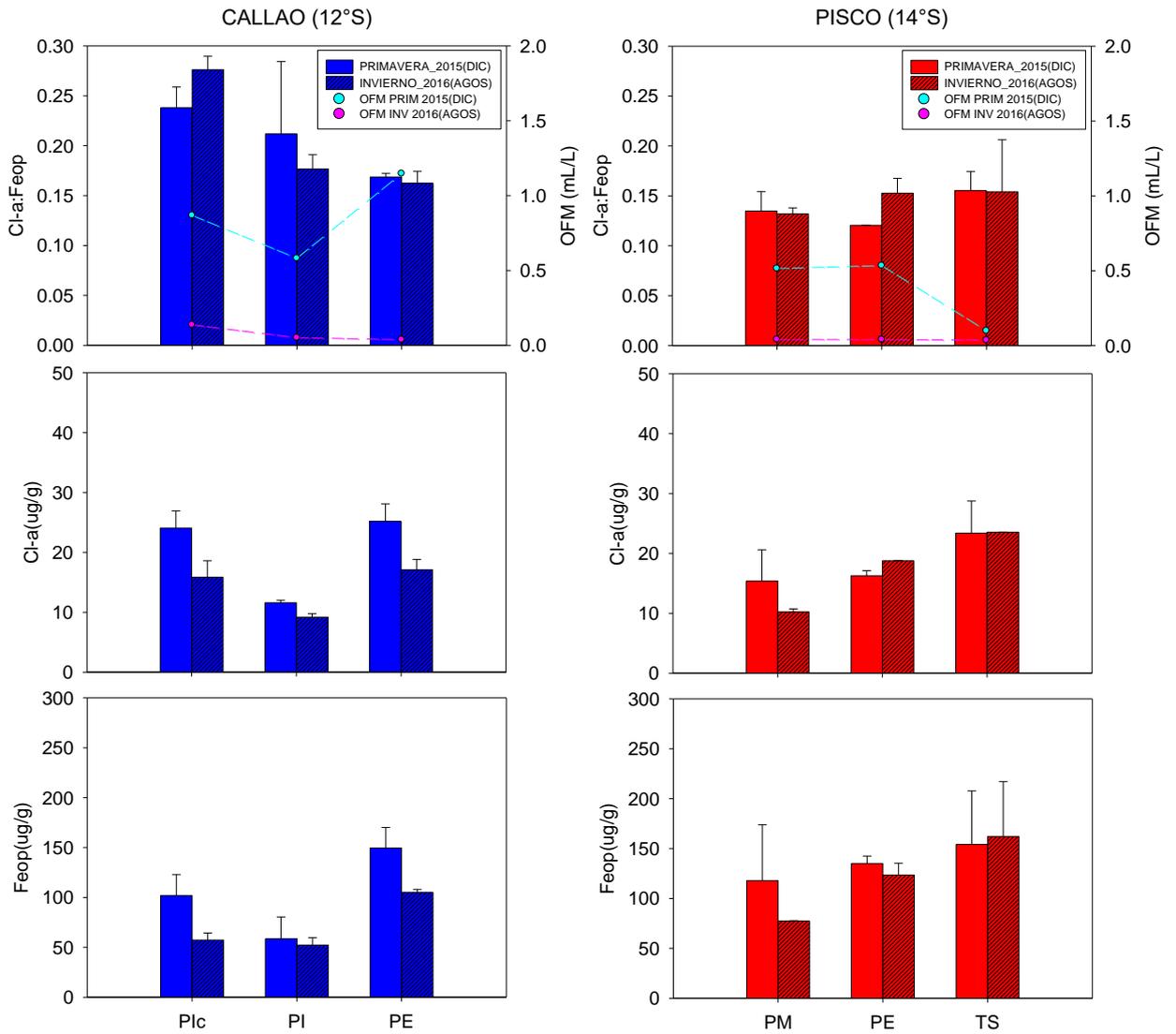
Estas variaciones de la MO son reflejo de la mayor degradación y preservación dado por los niveles de oxigenación en el fondo frente a Callao, siendo mayores en primavera 2015 ( $> 0.2\text{mL/L}$ ) que en invierno 2016 ( $< 0.2\text{mL/L}$ ).

Las condiciones frente a Pisco mostraron un patrón a aumentar las concentraciones de la Cl-a y Feop tanto en primavera 2015 como en invierno 2016, alcanzando la PM mayores niveles que en la PE. Además que en primavera fueron mayores que en verano y los mayores ratios de Cl-a:Feop se encontraron en el TS en invierno 2016, (figura 27).

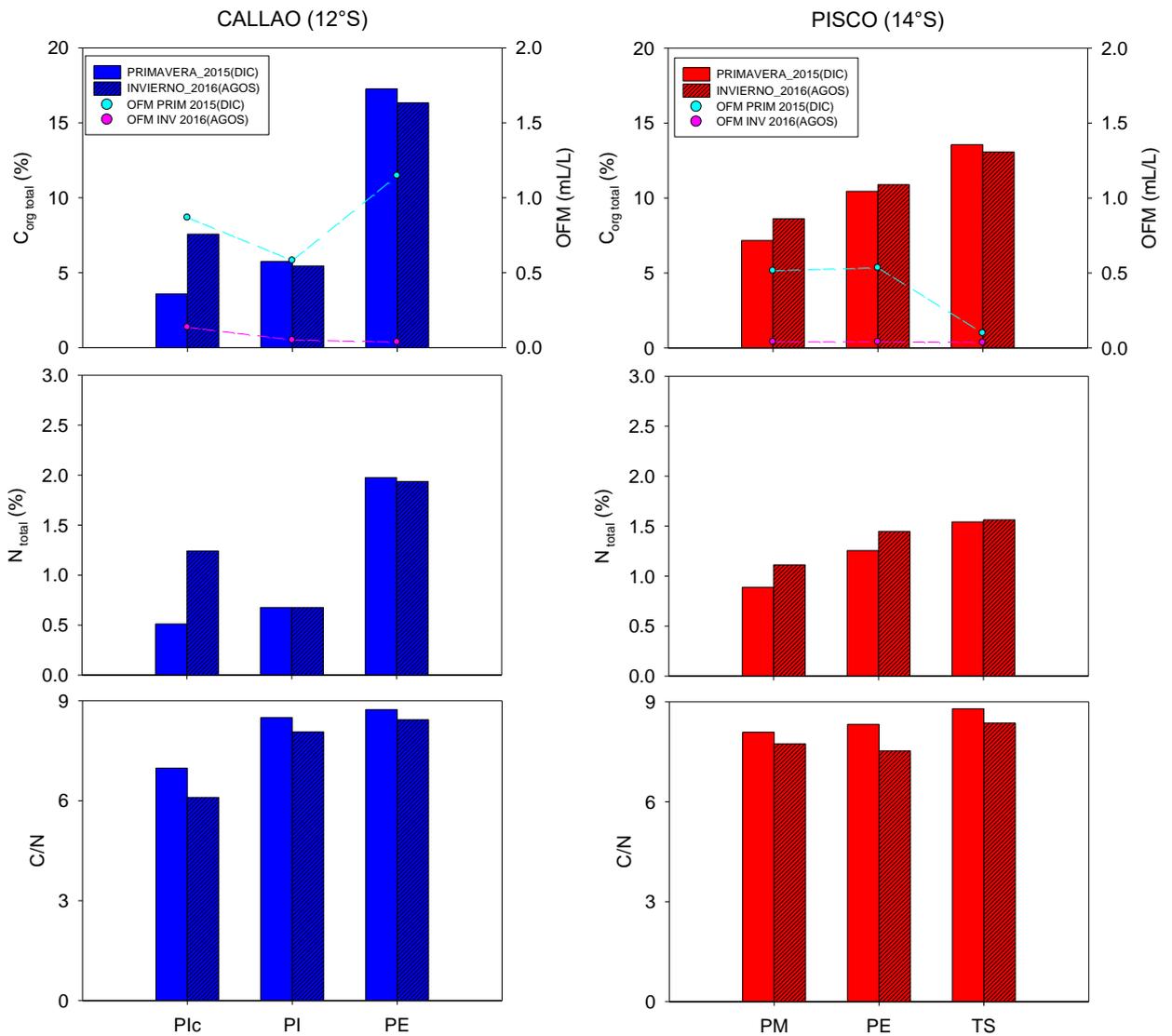
En relación a los aportes de  $C_{org\ total}$  y  $N_{total}$ , las tendencias fueron a aumentar en invierno 2016 en todas las zonas y con mayor acumulación en el TS. Lo cual se

reflejó en las menores ratios en invierno en la PM, indicando una mayor labilidad que en diciembre 2015.

Estas variaciones de la MO son reflejo de la mayor degradación y preservación dado por los niveles de oxigenación en el fondo frente a Pisco, siendo mayores en primavera 2015 ( $> 0.2\text{mL/L}$ ) que en invierno 2016 ( $< 0.2\text{mL/L}$ ) aunque el TS en las dos estaciones presento niveles de oxigenación ( $< 0.1\text{mL/L}$ ) (figura 27).



**Figura 27.** Variación temporal de las variables biogeoquímicas entre primavera 2015 e invierno 2016 en el primer centímetro de sedimento. Las zonas son Plc: Plataforma interna costera, PI: Plataforma interna, PM: Plataforma media, PE: Plataforma externa, TS: Talud superior. Además se señalan las condiciones de oxígeno de fondo de mar (OFM) en color celeste en primavera (diciembre) 2015 y rosado en invierno (agosto) 2016.



*Continuación de la figura 29*

En resumen, la variación temporal en el gradiente batimétrico indica diferencias significativas en el HgT en las Plc, PI con respecto a las PE, PM y TS, con un aumento en las condiciones de invierno 2016 en la PE de Callao y TS de Pisco que fueron estadísticamente homogéneos con la Plc y PI del mes de invierno 2016.

#### **4.4.3. Variabilidad temporal de Hg, MeHg y %MeHg frente a Callao**

Esta sección aborda el tercer objetivo de la investigación, en la dinámica del ambiente más cercano a la costa y la infauna bentónica y la bioacumulación del bentos

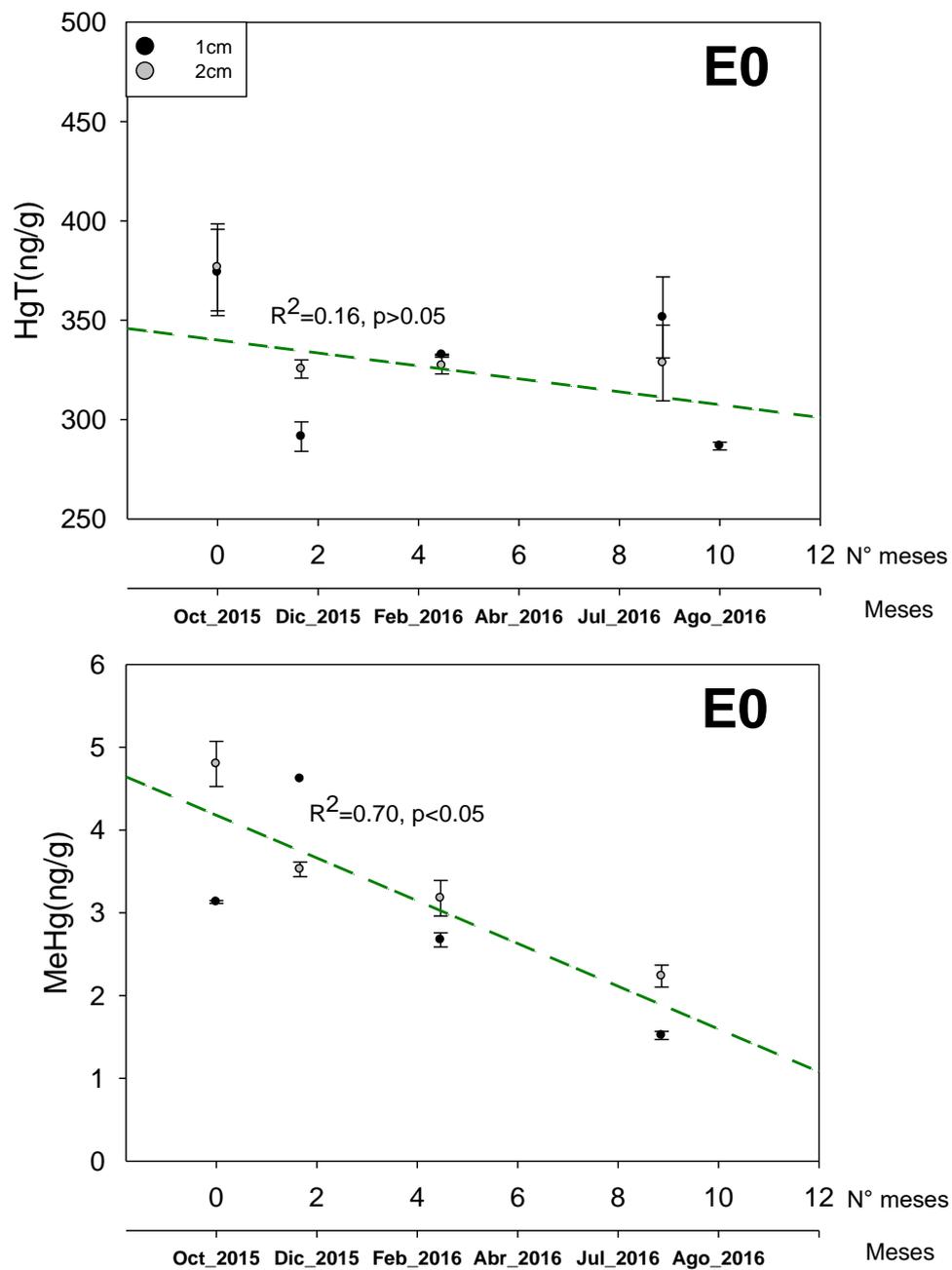
A fin de analizar cambios en la disponibilidad de HgT y MeHg en el tiempo en la estación más somera de Callao (E 0, 27 m) (figura 28).

En la serie de tiempo temporal se observan cambios en la disponibilidad de HgT en los sedimentos superficiales de la plataforma interna costera (E0, 27m) entre octubre 2015 y agosto 2016. Los cambios se observan sin un patrón claro entre la primavera y el invierno, aumentando y disminuyendo. Si bien la serie presenta una tendencia negativa ( $R^2=0.16$ ,  $p>0.05$ ) a un nivel de significancia de 0.05 no hay diferencias significativas entre octubre y agosto ( $\alpha=0.1$ ,  $p<0.1$ , tabla 8, figura 28).

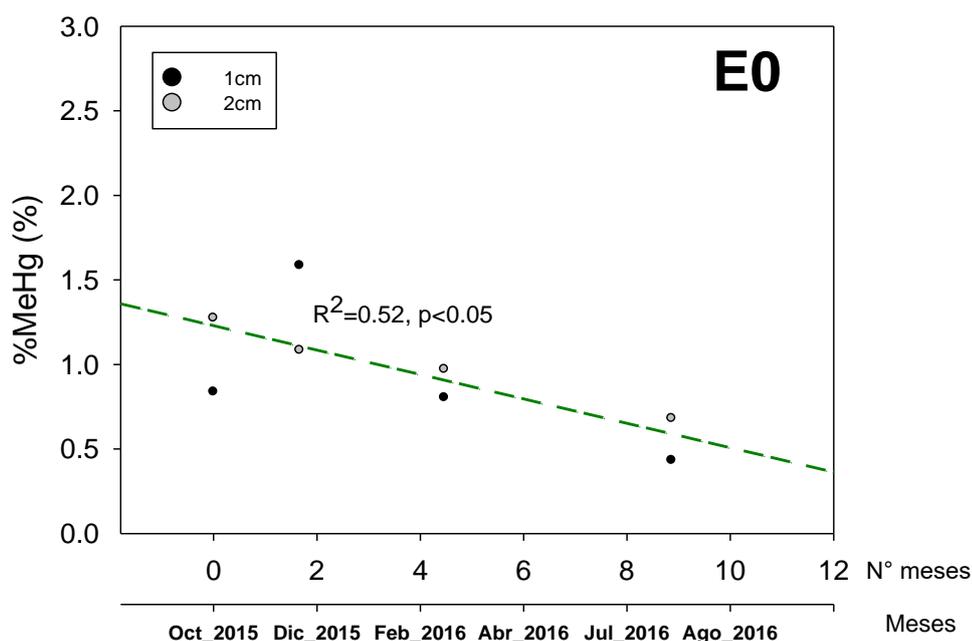
En el caso del MeHg también presentó una tendencia negativa ( $R^2=0.70$ ,  $p<0.05$ ) con disminución de las concentraciones hacia el invierno figura 28, sin embargo, el test de Kruskal Wallis no logró evidenciar diferencias significativas entre meses al nivel de significancia considerado ( $p>0.05$ , tabla 8).

**Tabla 8.** Análisis de Kruskal-Wallis de los meses, octubre-2015, diciembre-2015, febrero-2016, Julio-2016 y agosto-2016 Luego se realizó un test post hoc de Dunn con corrección de Bonferroni, para indicar los grupos significativamente diferentes en las concentraciones de HgT, donde se encontró diferencias significativas a un nivel  $\alpha=0.1$ . Se indica los valores significativos en letra negrita. Se indica los valores significativos en letra negrita.

<b>Análisis de Kruskal-Wallis de los meses</b>			
<b>CALLAO (12°S) E0</b>	<b>valor-Chi</b>	<b>GL</b>	<b>p-valor</b>
HgT	10	4	<b>&lt;0.1</b>
MeHg	5.17	3	0.16
% MeHg	5.5	3	0.14
<b>Test post hoc de Dunn con corrección de Bonferroni para los meses significativos</b>			
<b>Meses</b>	<b>Z</b>	<b>p-valor</b>	
Octubre 2015-Agosto 2016	-2.62	<b>0.04</b>	



**Figura 28.** Variabilidad temporal (anual) de las concentraciones de HgT y MeHg en el sedimento superficial. Los puntos negros son el primer centímetro y los puntos gris el segundo centímetro de sedimento. Se dibuja la línea tendencia de color verde con el  $R^2$  y p valor.



**Figura 29.** Variabilidad temporal (anual) del porcentaje de MeHg (%MeHg) en el sedimento superficial. Los puntos negros son el primer centímetro y los puntos gris el segundo centímetro de sedimento. Se dibuja la línea tendencia de color verde con el  $R^2$  y p valor.

En relación al porcentaje de MeHg (%MeHg) presentó el mismo patrón negativo ( $R^2=0.52$ ,  $p<0.05$ ) con disminución de los %MeHg hacia el invierno 2016 (figura 29) sin presentar diferencias significativas entre los meses ( $p>0.05$ , tabla 8).

Los resultados de los cambios temporales en el HgT, MeHg %MeHg en sedimentos superficiales se realizó frente a Callao en la PIC (E 0, 27 m) y se relacionó con las variables de la columna de agua y variables geoquímicas de los sedimentos en una escala temporal (anual), figura 30.

Las tendencias líneas negativas de HgT con un coeficiente de determinación de  $R^2=0.16$  y un p valor no significativo ( $p>0.05$ ). Por otro lado, el MeHg y %MeHg presentaron tendencias líneas negativas con un coeficiente de determinación de

$R^2=0.70$  y  $R^2=0.52$  respectivamente con p valor significativos ( $p<0.05$ ) es decir estas dos variables disminuyeron significativamente en el tiempo de estudio con 70% y 52% de variación total explicada por la línea de regresión negativa para MeHg y %MeHg respectivamente.

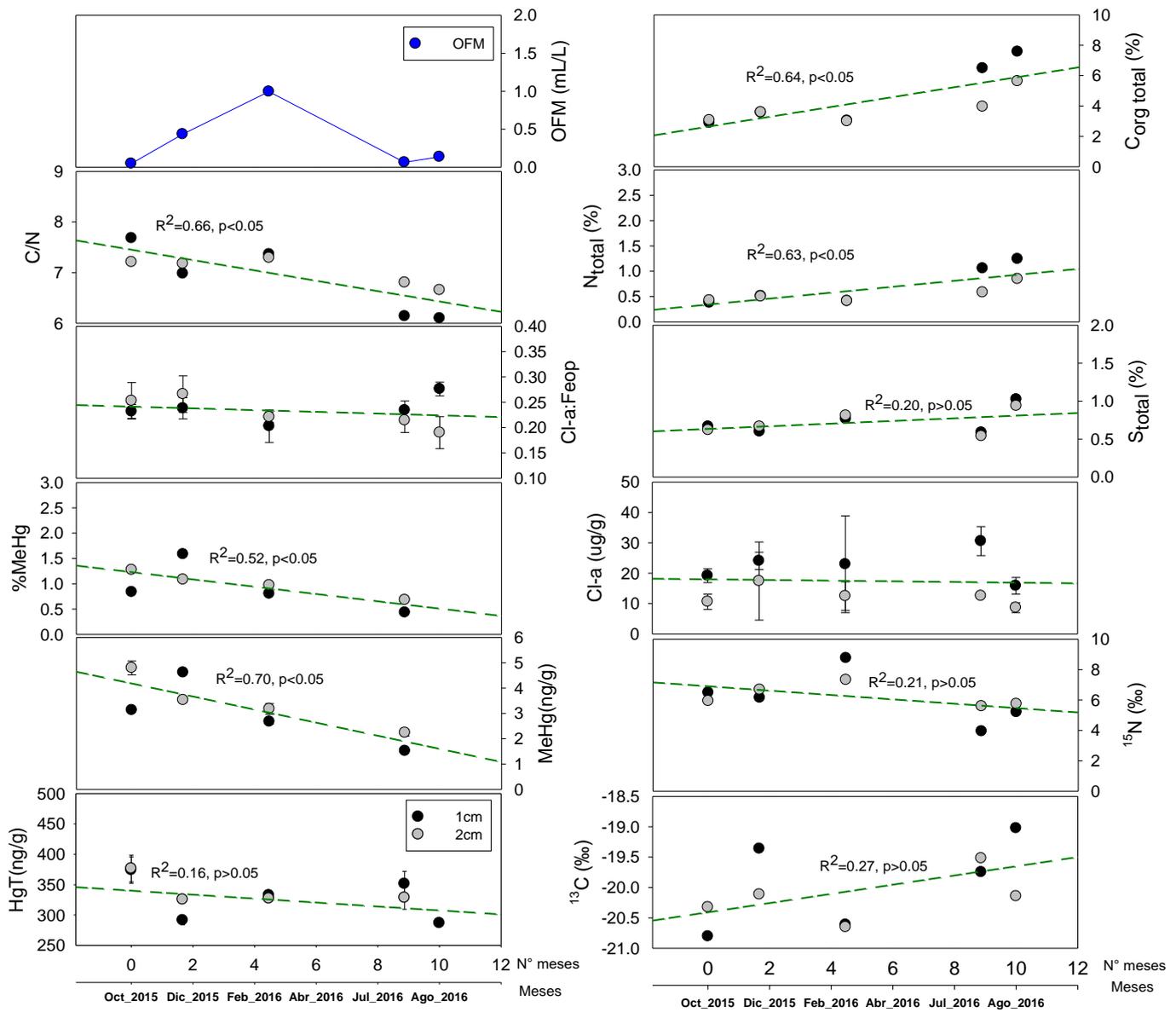
Esta variabilidad de los datos de Hg responde a cambios en las condiciones oceanográficas en la columna de agua y biogeoquímicas en los sedimentos superficiales.

Las variables oceanográficas de la columna de agua son graficadas, indicando un aumento en el OFM, durante el Niño 2015-16 con sus mayores valores en los meses de febrero y retorno a condiciones normales en los meses de julio y agosto, esto se ve reflejado en la profundización de la oxiclina de 0.5mL/L oxigenando completamente el fondo marino en este periodo. Las variables de TFM y SFM tienen el mismo patrón de distribución que el OFM, no graficadas.

Las variables geoquímicas de cantidad y calidad de MO que presentaron las mismas tendencias lineales negativas aunque no significativas para Cl-a ( $R^2=0.0044$ ,  $p>0.05$ ) y para otras variables como: Feop, CPE, CHO, PRT con coeficientes de determinación ( $R^2=0.0007$ ,  $R^2=0.0012$ ,  $R^2=0.22$ ,  $R^2=0.06$  respectivamente) sin significancia ( $p>0.05$ ) no graficados por su menor porcentaje de variabilidad total explicada (<10%), el  $\delta^{15}\text{N}$  si represento un 21% de variabilidad total explicada aunque sin diferencias significativas ( $p>0.05$ ). Mientras que las variables de alta calidad de la MO en el sedimento como el ratio de Cl-a:Feop presento una tendencia parecida pero aun sin significancia estadística ( $R^2=0.66$ ,

$p > 0.05$ ) por otro lado el ratio C/N, presento un coeficiente de determinación igual a  $R^2 = 0.66$  con una tendencia significativa ( $p < 0.05$ ).

Las variables que presentaron unas tendencias líneas positiva, opuesta a las variables de Hg (el HgT, MeHg %MeHg), fueron los  $S_{total}$  ( $R^2 = 0.20$ ,  $p > 0.05$ ) sin significancia estadística, el  $\delta^{13}C$  si represento un 27% de variabilidad total explicada, aunque sin diferencias significativas ( $p > 0.5$ ). Mientras que los porcentajes de  $C_{org\ total}$  y  $N_{total}$ , fueron estadísticamente significativos ( $p < 0.05$ ) con coeficientes de determinación ( $R^2 = 0.64$ ,  $R^2 = 0.63$  respectivamente), figura 30.



**Figura 30.** Variabilidad temporal de las diferentes formas del Hg (HgT, MeHg y %MeHg) con respecto a las variables geoquímicas del sedimento y columna de agua en la Pic (E 0, 27 m). Se dibuja los puntos negros, primer centímetro y puntos grises el segundo centímetro, la línea tendencia de color verde con el  $R^2$ , p valor y la línea azul es la variable de columna de agua (oxígeno de fondo de mar: OFM). Solo se pusieron los  $R^2$  mayores a 0.1

En resumen, las variables que se relacionaron con el MeHg, fueron la disponibilidad de HgT, el proxy de metilación, %MeHg, que estuvieron modulados por variables de columna de agua como de sedimento. Donde el OFM es la variable que juega un rol importante de la biogeoquímica de los sedimentos, cambiando condiciones redox de la interface agua sedimento y principalmente mediado positivamente con la labilidad de la MO, (<C/N) y teniendo una relación opuesta con los aportes de Corg total, es decir que ayuda una mayor complejización de la MO, que imposibilite la disponibilidad de Hg para su metilación a MeHg.

#### ***4.4.4. Cambios temporales en las características geoquímicas de los sedimentos superficiales durante el estudio y condiciones El Niño 2015-2016.***

De la sección 4.1, de las condiciones de columna de agua, la tabla 4, se resume valores de fondo durante el estudio.

Durante El Niño 2015 - 2016, frente a Callao el oxígeno de fondo de mar (OFM) en la PIc presento máximos valores de hasta 0.99 mL/L en la PI, 0.29 mL/L y en la PE, llego hasta 0.57 mL/L. Frente a Pisco en la PM, alcanzo valores de 0.26 mL/L, en la PE 0.27 mL/L y el TS siempre se mantuvo bajo un valor mínimo de 0.05 mL/L. Durante el post El Niño 2015 - 2016, en la PIc presento máximos valores de hasta 0.14 mL/L en la PI, 0.05 mL/L y en la PE, llego hasta 0.04 mL/L. Frente a Pisco en la PM, PE y TS, alcanzo valores de 0.04 mL/L.

La ZMO, al interceptar los márgenes continentales afectan la biogeoquímica de los sedimentos además que, durante El Niño, se caracteriza por una menor productividad en la columna de agua y de las mayores concentraciones de OFM ya mencionado (ver anexo, tabla A1).

Durante El Niño 2015 – 2016, frente a Callao la Cl-a presento rangos en sus valores promedios de desde 10.61 a 24.07µg/g en la PIc, y en la PI de 11.60 a 15.48 µg/g y en la PE 24.95 a 25.19 µg/g, además en la PE presento sus máximos valores de  $149.56 \pm 20.62$  µg/g feopigmentos, 18.24% de Carbono orgánico total y 2.07% de Nitrógeno total. El azufre total presento su máximo valor 1.37% en la PI. Durante post El Niño 2015 – 2016, la Cl-a presento rangos en sus valores promedios de desde 8.65 a 30.58µg/g en la PIc, y en la PI de 7.40 a 10.57 µg/g y en la PE 14.87 a 17.30 µg/g, además la PE presento sus máximos valores de  $138.53 \pm 0.11$  µg/g feopigmentos, 15.71% de Carbono orgánico total y 1.89% de Nitrógeno total. El azufre total presento su máximo valor 1.19% en la PI.

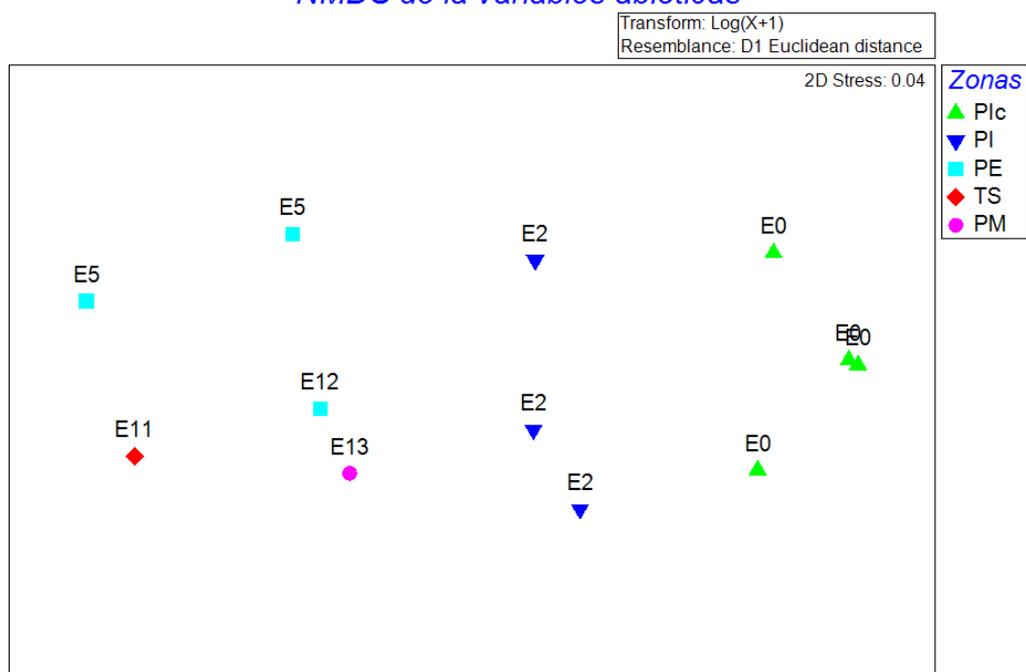
Durante El Niño 2015 - 2016, frente a Pisco el OFM en la PM, PE y TS siempre se mantuvo bajo por debajo de 0.3 mL/L. mientras que durante el post El Niño 2015 - 2016, también todos los gradientes no superaron valores de 0.1 mL/L

Durante El Niño 2015 – 2016, frente a Pisco la Cl-a presento rangos en sus valores promedios de desde 14.73 a 15.37µg/g en la PM, en la PE de 15.73 a 16.26 µg/g y en el TS 20.29 a 23.39 µg/g, además en el TS presento sus máximos valores de  $154.15 \pm 53.70$  µg/g feopigmentos, 14.95% de Carbono orgánico total y 1.7% de Nitrógeno total. El azufre total presento su máximo valor 1.06% en la PE. Durante post El Niño 2015 – 2016, la Cl-a presento rangos en sus valores promedios de desde 7.09 a 10.21µg/g en la PM, y en la PE de 16.87 a 18.78µg/g y en el TS 15.76 a 23.55µg/g, además en el TS presento sus máximos valores de  $128.60 \pm 9.19$  µg/g feopigmentos, 15.34% de Carbono orgánico total y 1.85% de Nitrógeno total. El azufre total presento su máximo valor 1.31% en la PE.

#### **4.5. Análisis de patrones espacio – temporales de las características geoquímicas y componente biológica factores que modulan la distribución del mercurio y metilmercurio en los sedimentos superficiales.**

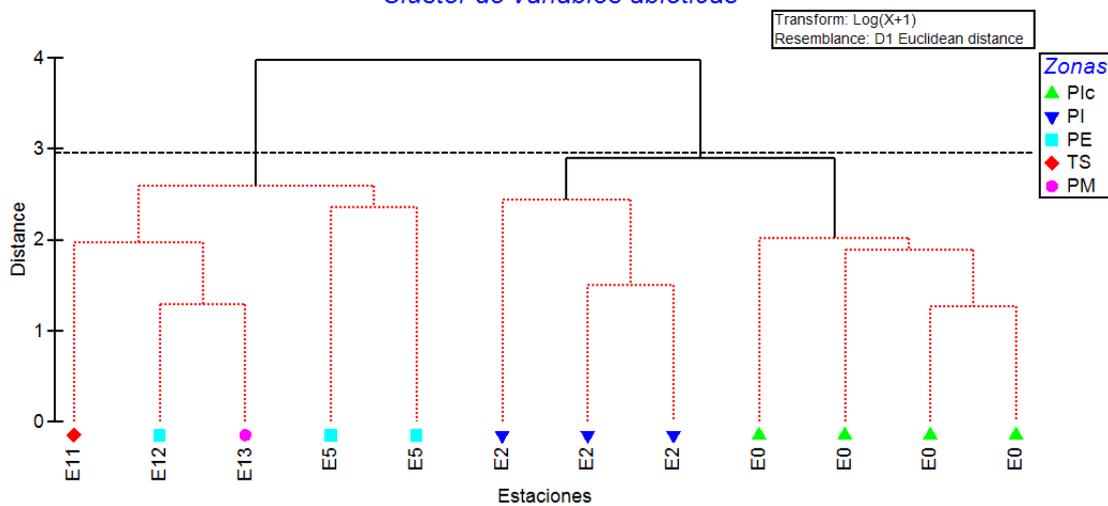
A partir del análisis estadístico de las variables geoquímicas y especies de mercurio (ordenación NMDS, figura 31) se observa la distribución del set de datos en un espacio bidimensional, con un valor de stress de 0.04 que indica una buena interpretación de las inferencias de los datos y una agrupación para la plataforma central (Callao y Pisco) por efecto del gradiente batimétrico. Finalmente, el análisis de clasificación (Clúster) asociado a un análisis SIMPROF muestra igualmente una agrupación espacial significativa ( $p < 0.05$ ), con una separación, en líneas punteadas de las distancias euclídeana de 2.95 en grupos según el gradiente batimétrico, de PIc con PI diferenciándose de PE, PM y TS. Es decir, la PE de Callao se agrupo con las de Pisco. En resumen, a partir de estos análisis exploratorios encontramos 2 grandes grupos: el primero grupo de la PIc y PI y el segundo grupo por la PM, PE y TS. Por otro lado, el NMDS, también sugeriré 4 subgrupos: 1) PIc (E0) 2) PI (E2), 3) PE (E5), PM (E13) y PE (E12) y 4) TS (E11).

### NMDS de la variables abióticas



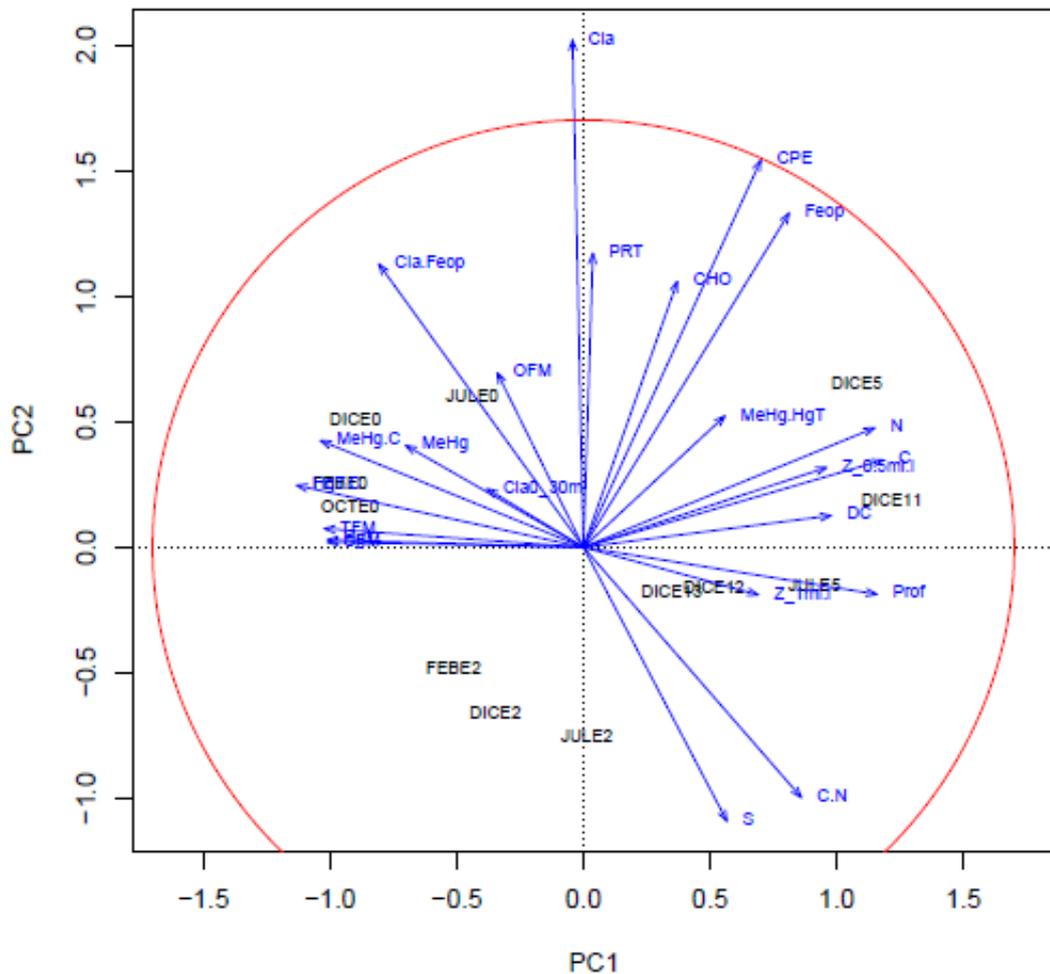
**Figura 31.** Análisis NMDS de los parámetros geoquímicos del sedimento, mostrando el agrupamiento en el gradiente batimétrico. Stress=0.04.

### Cluster de variables abióticas



**Figura 32.** Análisis de clasificación (Clúster) y test de significancia SIMPROF, líneas rojas punteadas indican que no hay diferencia significativa y líneas negras solidas si encuentran diferencias significativas  $p < 0.05$ .

Por su parte el análisis de ordenación PCA, nos permite expresar en dos componentes (según el criterio de Kaiser - Guttman y de vara partida, (ver figura anexa figura A1) el conjunto de datos, con una varianza explicada de un 60%. Los resultados muestran que la variable ratio Cl-a:Feop aporta mayor variabilidad explicada en el análisis de escalamiento 1 indicando la importancia de la labilidad de la materia orgánica y la relación de ésta con la profundidad y distancia a la costa. El primer componente agrupa los objetos por efecto de la gradiente batimétrica, además de indicar que las variables de HgT y MeHg (y sus formas normalizadas  $HgT / C_{org\ total}$  y  $MeHg / C_{org\ total}$ ) se encuentran relacionadas con las variables de calidad de materia orgánica en el sedimento (Cl-a : Feop), mientras que las variables de %MeHg se relaciona con los aportes de  $C_{org\ total}$  y  $N_{total}$ , figura 33.



**Figura 33.** Análisis de Componente principal (PCA), mostrando el agrupamiento entre el gradiente batimétrico. Clorofila en la columna de agua y condiciones geoquímicas de fondo, en el escalamiento 1.

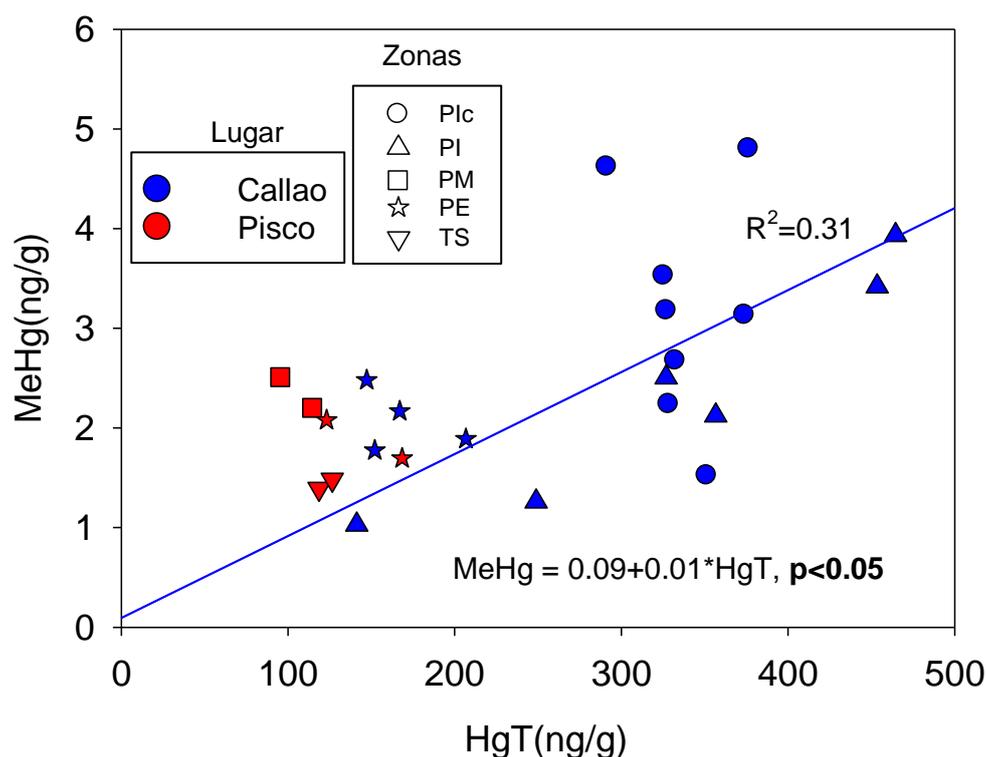
En resumen, las variables geoquímicas de los sedimentos presentaron tendencias espaciales ( $p < 0.05$ ), entre ambientes de la PIc (E0, 27m), PI E2 (94m) y PE (E5, 175m) y E11 (300m). La variabilidad temporal desde las propiedades geoquímicas de los sedimentos no es significativa, en todo el set de datos, analizados mediante análisis multivariados de ordenación, NMDS, PCA y un análisis de clasificación Clúster (junto con el test SIMPROF).

#### ***4.5.1. Modelos de regresión que explican la distribución del mercurio y metilmercurio***

##### ***4.5.1.1. Disponibilidad de Hg en la metilación***

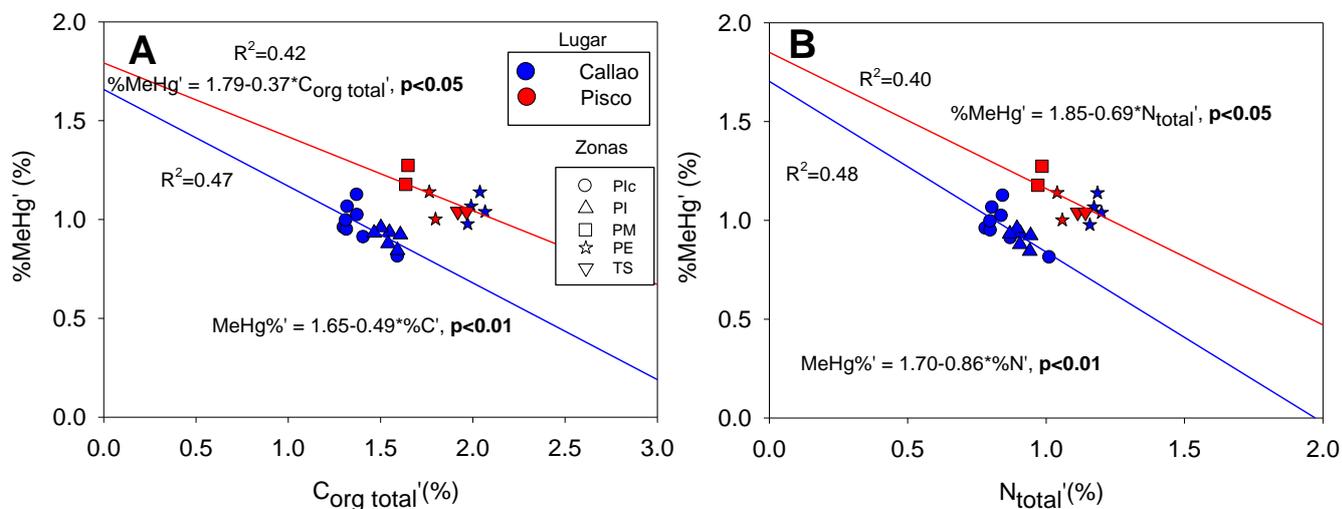
A fin de poder identificar los principales factores y procesos que influyen desde el sedimento en la metilación de mercurio se realizaron diferentes pruebas estadísticas y ajuste de modelos. En base a la caracterización de los sedimentos por los análisis multivariados, las estaciones que fueron considerados para Callao fueron las de la PIc y PI por sus mayores concentraciones de HgT y condiciones geoquímicas mientras que la estación más profunda de la PE fue considerada con las de Pisco.

Uno de los indicadores de producción de MeHg, es la disponibilidad de HgT, así que para estudiar este efecto se realizó un análisis de regresión simple entre las concentraciones de HgT y MeHg, siendo solo significativa la línea de tendencia positiva para Callao (PIc y PI), mientras que para la de Pisco y PE de Callao no fueron significativas y con una ligera tendencia negativa, no colocadas en la figura 34.



**Figura 34.** Relaciones del HgT y MeHg en los sedimentos superficiales. La línea de regresión de Callao fue determinada sin considerar el ambiente más profundo, el cuál fue incluido en la regresión de Pisco, por tener mayor afinidad con estos, no graficadas ( $p > 0.05$ ). La leyenda de lugar, el color azul es en Callao y rojo en Pisco. La leyenda de Zona, indica tanto para Callao como Pisco, los círculos: Plataforma interna costera (Plc), triángulos arriba: Plataforma interna (PI), cuadrado: Plataforma media (PM), estrellas: Plataforma externa y triángulo abajo: talud superior (TS).

El otro proxy de la metilación es porcentaje de MeHg (%MeHg) en los sedimentos. El %MeHg está directamente relacionada con la MO y en particular su composición química,  $C_{org\ total}$  y  $N_{total}$  (Análisis de PCA, figura 33). Al plotear el  $C_{org\ total}$  y  $N_{total}$  de la MO con él %MeHg se obtienen dos líneas de tendencia paralelas, una para Callao y otra para Pisco (figura 37 A y B) que indicarían diferentes tendencias de producción de MeHg y en consecuencia dos procesos diferentes, que reforzaba la idea de que en ambientes de alta disponibilidad de HgT, serian estas concentración que determina la producción de MeHg en los sedimentos. Estas tendencias tuvieron mejor ajuste con sus formas transformadas.



**Figura 35.** Relación entre la MO y el %MeHg, la línea de regresión de Callao fue determinada sin considerar el ambiente más profundo, el cuál fue incluido en la línea de regresión de Pisco, por tener mayor afinidad con estos. A) %Corg total' con MeHg%' y B) %Ntotal' con MeHg%'. La leyenda de lugar, el color azul es en Callao y rojo en Pisco. La leyenda de Zona, indica tanto para Callao como Pisco, los círculos: Plataforma interna costera (Plc), triángulos arriba: Plataforma interna (PI), cuadrado: Plataforma media (PM), estrellas: Plataforma externa y triángulo abajo: talud superior (TS).

**Las variables que requirieron transformación:** Log en base 10 con el símbolo (') y  $\sqrt[4]{\quad}$  con el símbolo ('').

En resumen, las producciones de MeHg en la Plc y la PI se relacionan de una manera directa con la alta disponibilidad de HgT en el ambiente, sin embargo las características de MO se procederán a explorar.

#### 4.5.1.2. *Relación de condiciones del fondo con las concentraciones de HgT y MeHg*

A fin de poder identificar los principales factores y procesos que influyen desde el sedimento en la metilación de mercurio se realizaron diferentes pruebas estadísticas y ajuste de modelos con los parámetros geoquímicos (ver tabla anexa A3).

### *Columna de sedimento*

En base a una análisis de correlación Spermán, el HgT, MeHg (normalizado y sin normalizar) estarían asociado no tanto al contenido de materia orgánica sino a la labilidad de la misma, lo cual se indica en las correlaciones significativas negativas con los porcentajes de  $C_{org\ total}$ ,  $N_{total}$ , con el C/N, Feop y positiva con Cl-a:Feop. A mayor labilidad mayor contenido de HgT disponible para su metilación. En ningún caso se observa una correlación significativa con el contenido de clorofila-a del sedimento y con el contenido de carbohidratos (CHO) o proteínas (PRT). En el caso del porcentaje de metilación solo presentó una correlación significativa positiva con la profundidad y en consecuencia con el gradiente batimétrico, donde las autocorrelaciones de  $y$  ( $HgT/C_{org\ total}$ ),  $(MeHg / C_{org\ total})'$  con  $C_{org\ total}'$  no son puestas en la tabla 9 y solo las correlaciones significativas con colocadas.

**Tabla 9.** Correlaciones Spearman (rs) entre las variables de Hg con las variables geoquímicas del sedimento, se marcan en letras negritas los valores significativos,  $p < 0.05$ , ( $\alpha = 0.05$ ).

	DC	Prof	Feop	Cl- a:Feop	CPE	Corg total'	Ntotal'	Stotal	C/N
<b>HgT''</b>	<b>-0.45</b>	<b>-0.68</b>	<b>-0.50</b>	<b>0.51</b>	<b>-0.46</b>	<b>-0.69</b>	<b>-0.65</b>		<b>-0.44</b>
<b>MeHg</b>	<b>-0.55</b>	<b>-0.59</b>	<b>-0.48</b>	<b>0.49</b>	<b>-0.47</b>	<b>-0.66</b>	<b>-0.67</b>		<b>-0.58</b>
<b>%MeHg'</b>		<b>0.44</b>							
<b>(HgT / Corg total)''</b>	<b>-0.75</b>	<b>-0.82</b>	<b>-0.65</b>	<b>0.54</b>	<b>-0.61</b>		<b>-0.92</b>		<b>-0.64</b>
<b>(MeHg / Corg total)'</b>	<b>-0.86</b>	<b>-0.84</b>	<b>-0.68</b>	<b>0.66</b>	<b>-0.65</b>		<b>-0.94</b>	<b>-0.44</b>	<b>-0.79</b>

- Las variables que requirieron transformación: Log en base 10 con el símbolo (') y  $\sqrt[4]{\quad}$  con el símbolo (').

A partir de estos resultados se realizó un modelo de regresión múltiple para las distintas variables que se presentan en las tablas 10 y 11

**Tabla 10.** Modelo de regresión múltiple de  $(\text{HgT} / \%C_{\text{org total}})''$  y  $(\text{MeHg} / \%C_{\text{org total}})'$  con las variables de calidad y cantidad de MO.

<b>(HgT / Corg total)''</b>	Beta	Std.Err.	B	Std.Err.	t(21)	p-level
<b>Intercepto</b>			4.72	0.57	8.24	<b>0.00</b>
<b>Feop</b>	-0.54	0.12	-0.01	0.00	-4.47	<b>0.00</b>
<b>C/N</b>	-0.50	0.12	-0.32	0.08	-4.18	<b>0.00</b>

<b>(MeHg / Corg total)'</b>	Beta	Std.Err.	B	Std.Err.	t(21)	p-level
<b>Intercepto</b>			1.51	0.43	3.53	<b>0.00</b>
<b>Cl-a:Feop</b>	0.29	0.17	1.12	0.67	1.68	<b>0.11</b>
<b>CPE</b>	-0.41	0.14	-0.00	0.00	-2.94	<b>0.01</b>
<b>C/N</b>	-0.35	0.17	-0.09	0.04	-2.15	<b>0.04</b>

- Las variables que requirieron transformación: Log en base 10 con el símbolo (') y  $\sqrt[4]{\quad}$  con el símbolo (').

**Tabla 11.** Resultados del modelo múltiple de  $(\text{HgT} / \text{C}_{\text{org total}})''$  y  $(\text{MeHg} / \text{C}_{\text{org total}})'$  con las variables de calidad y cantidad de MO.

$(\text{HgT} / \text{C}_{\text{org total}})''$	p -valor
Multiple R	0.86
Multiple R <sup>2</sup>	0.73
Adjusted R <sup>2</sup>	0.71
F(2,21)	28.84
p	<b>0.00</b>
Std.Err. of Estimate	0.24

$(\text{MeHg} / \text{C}_{\text{org total}})'$	
Multiple R	0.82
Multiple R <sup>2</sup>	0.68
Adjusted R <sup>2</sup>	0.63
F(3,20)	13.85
p	<b>0.00</b>
Std.Err. of Estimate	0.11

- Las variables que requirieron transformación: Log en base 10 con el símbolo (') y  $\sqrt[4]{\quad}$  con el símbolo (').

Los modelos que mejor se ajustaron fueron para las variables normalizadas y transformadas. En las tablas 10 y 11, se indican los resultados de ingresar a un modelo múltiple, con un porcentaje de variabilidad explicada de 71% y significativa ( $p < 0.05$ ), donde la variable predictiva:  $(\text{HgT} / \text{C}_{\text{org total}})''$  modulada por dos principales variables predictoras: Feopigmentos (Feop) y el ratio C/N, y variable independiente fueron significativas ( $p < 0.05$ ), resumiendo en la siguiente ecuación.

$$(\text{HgT} / \text{C}_{\text{org total}})'' = -0.0068 * \text{Feop} - 0.32 * \text{C:N} + 4.72 \dots (1)$$

En las tablas 10 y 11, se indican los resultados de ingresar a un modelo múltiple, con un porcentaje de variabilidad explicada de 63% y significativa ( $p < 0.05$ ), donde la variable predictiva:  $(\text{MeHg} / \text{C}_{\text{org total}})'$  modulada por dos principales variables predictoras: ratio Cl-a:Feop, pigmentos cloroplásticos

equivalente (CPE), el ratio C/N y variable independiente, de las todos mostraron diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) y el ratio Cl: Feop mostro diferencias significativas pero a una significancia mayor ( $p < 0.1$ ). Resumiendo en la siguiente ecuación.

$$(\text{MeHg} / \text{C}_{\text{org total}})' = 1.12 * \text{Cl-a:Feop} - 0.0018 * \text{CPE} - 0.09 * \text{C/N} + 1.51 \dots (2)$$

### Columna de agua

En base a un análisis de correlación Spearman, el HgT, MeHg (normalizado y transformadas) se correlacionaron positivamente y significantes con las variables de columna de agua de fondo (SFM, TFM) y solo el HgT con las productividades integradas de clorofila de 0 a 30m y se correlaciono negativamente significativa con la profundización de las oxiclinas 0.5mL/L y 1mL/L. El %MeHg no se correlaciono significativamente con ninguna de las variables mencionadas, tampoco el OFM con las variables de Hg, tabla 12.

**Tabla 12.** Correlaciones Spearman (rs) entre las variables de Hg con la columna de agua y de fondo, se marcan en letras negritas los valores significativos,  $p < 0.05$ , ( $\alpha = 0.05$ ).

	<b>Variables abióticas de columna de agua</b>				
<b>Variables de Hg</b>	TFM	SFM	Cla0_30m	Z_1mL/L	Z_0.5mL/L
<b>(HgT/C<sub>org total</sub>)''</b>	<b>0.73</b>	<b>0.71</b>	<b>0.52</b>	<b>-0.53</b>	<b>-0.62</b>
<b>(MeHg/C<sub>org total</sub>)'</b>	<b>0.92</b>	<b>0.85</b>			

- **Las variables que requirieron transformación: Log en base 10 con el símbolo (') y  $\sqrt[4]{\quad}$  con el símbolo (').**

En resumen los análisis de correlación y regresiones múltiples indican que las variables de Hg y MeHg se encuentran relacionadas positivamente con la labilidad (positivo para el ratio Cl-a : Feop y negativo para el C/N ) de la MO y negativamente con la cantidad de MO (CPE y Feop). Sin embargo, es importante recordar que la plataforma interna de Callao existió mayor disponibilidad de HgT además de presentar una MO de naturaleza lábil y reactiva, por otro lado, las PM, PE y TS de Pisco tuvieron mayor afinidad con a PE de Callao con características de una MO más refractaria.

Mientras que las variables de columna de agua reflejaron que el oxígeno de fondo de mar no actuaría directamente sobre las variables de Hg, sino más bien en forma indirecta sobre la preservación de degradación de la MO y esta a su vez tiene efecto sobre las variables de Hg.

#### ***4.5.2. La comunidad biológica: relación con el mercurio y metilmercurio y efecto de bioacumulación durante el estudio y condiciones El Niño 2015-2016.***

La comunidad biológica (ver tablas anexas A4 A5) se caracterizó por sus parámetros comunitarios e índices de diversidad, indicando cambios en el tiempo durante el Niño 2015-2016 y post Niño (tabla 13)

Frente a Callao en la estación E0 de la PIC, alcanzó un máximo de 17 especies por  $0.5.m^{-2}$  durante febrero 2016 (El Niño 2015-2016) acompañado de las mayores biomásas reportadas  $102.86g.m^{-2}$  y un mayor valor de índice de riqueza de Margalef e índice de diversidad de Shannon-Wiener, las abundancias también fueron mayores en la E0 durante diciembre 2015, principalmente por un efecto

directo del oxígeno de fondo de mar, sin presencia de biomazas de *Thioploca* spp. Post El Niño 2015-2016 alcanzó un máximo de 10 especies por 0.5.m<sup>-2</sup> durante agosto 2016 con los máximos valores de abundancias, biomazas e índice de diversidad de Shannon-Wiener. Durante julio existió el mayor valor de biomasa de *Thioploca* spp. que en toda la plataforma de Callao (tabla 13, figura 36).

En la estación E2 de la PI, alcanzó menores abundancias, biomazas e índices de diversidad que la PIc sin llegar a ningún valor máximo, sin embargo se detectó la presencia de *Thioploca* durante todo el estudio aunque en menores biomazas que la PIc, dado que los niveles de OFM no fueron mayores a 0.5 mL/L, y la mayor abundancia de nematodos. Post El Niño 2015-2016 alcanzó un máximo de 11 especies por 0.5.m<sup>-2</sup> durante agosto 2016 con los valores de abundancias, biomazas menores que durante El Niño y con un mayor índice de diversidad de riqueza de Margalef que toda la plataforma (tabla 13, figura 36).

En la estación E5 de la PE, alcanzó menores abundancias, biomazas y presentó el mayor valor de dominancia de Simpson, debido al poliqueto *Paraprionospio pinnata* dominó la comunidad, sin presencia de *Thioploca* spp con valores de OFM mayores a 0.5mL/L. Post El Niño 2015-2016 alcanzó mayores valores de abundancias, biomazas que durante El Niño con presencia de la bacteria *Thioploca* spp. menores valores de OFM (tabla 13, figura 36).

Frente a Pisco en la estación E13 de la PM y E12 de la PE se observó una disminución de sus parámetros comunitarios e índices de diversidad en condiciones Post El Niño 2015-2016 con presencia de *Thioploca* spp. en ambos periodos pero mayor en condiciones El Niño 2015-2016, además que en ambas estaciones el OFM

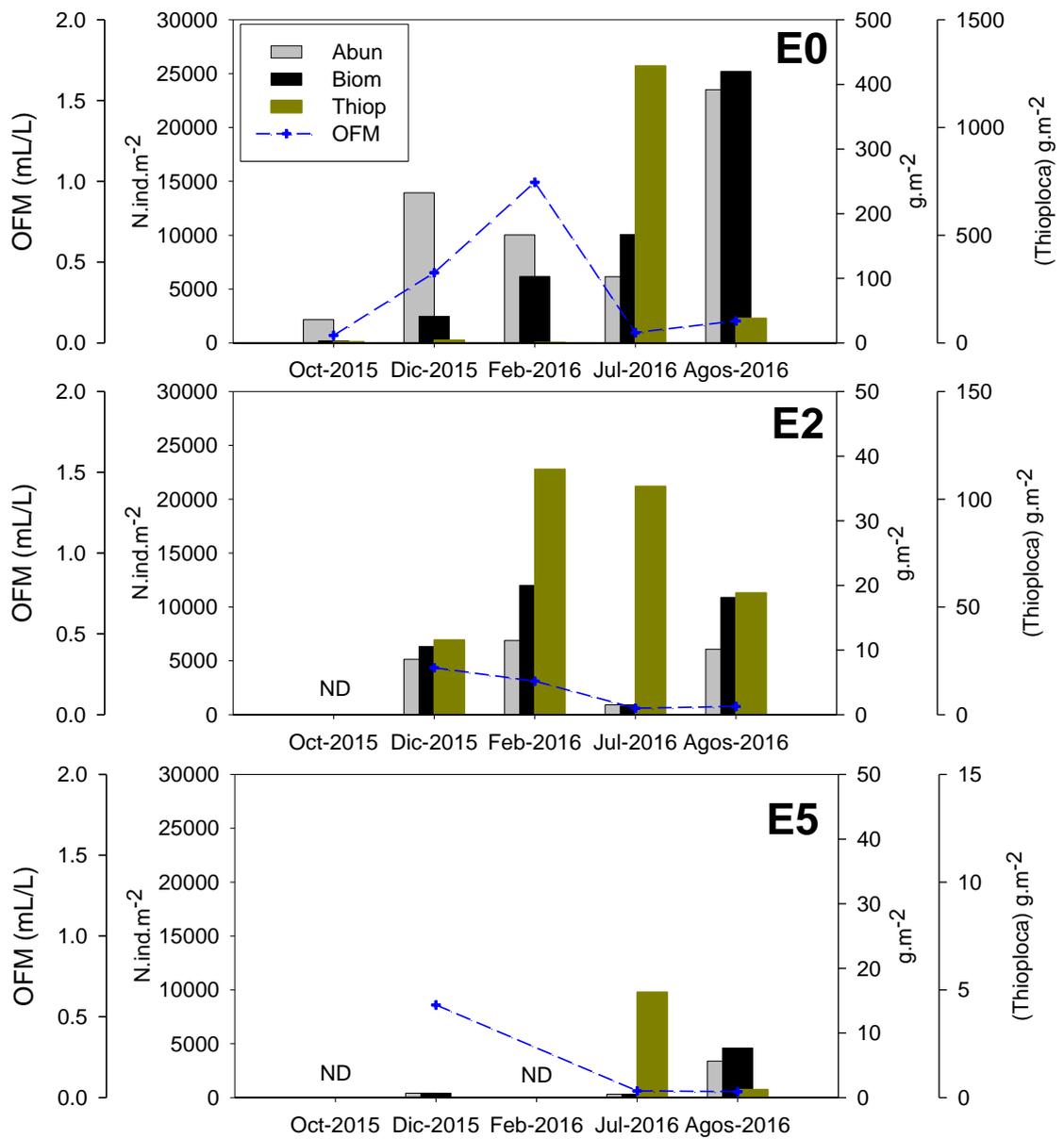
disminuyó en condiciones Post El Niño 2015-2016. Pero con mayores valores en abundancias, biomasa e índices de diversidad en la PM.

Un patrón opuesto se observó en la estación E11 del TS, donde en condiciones Post El Niño presento mayores valores en sus parámetros comunitarios con presencia de *Thioploca* spp. pero en ambos periodos los niveles de OFM fueron por debajo de 0.1mL/L (tabla 13, figura 37).

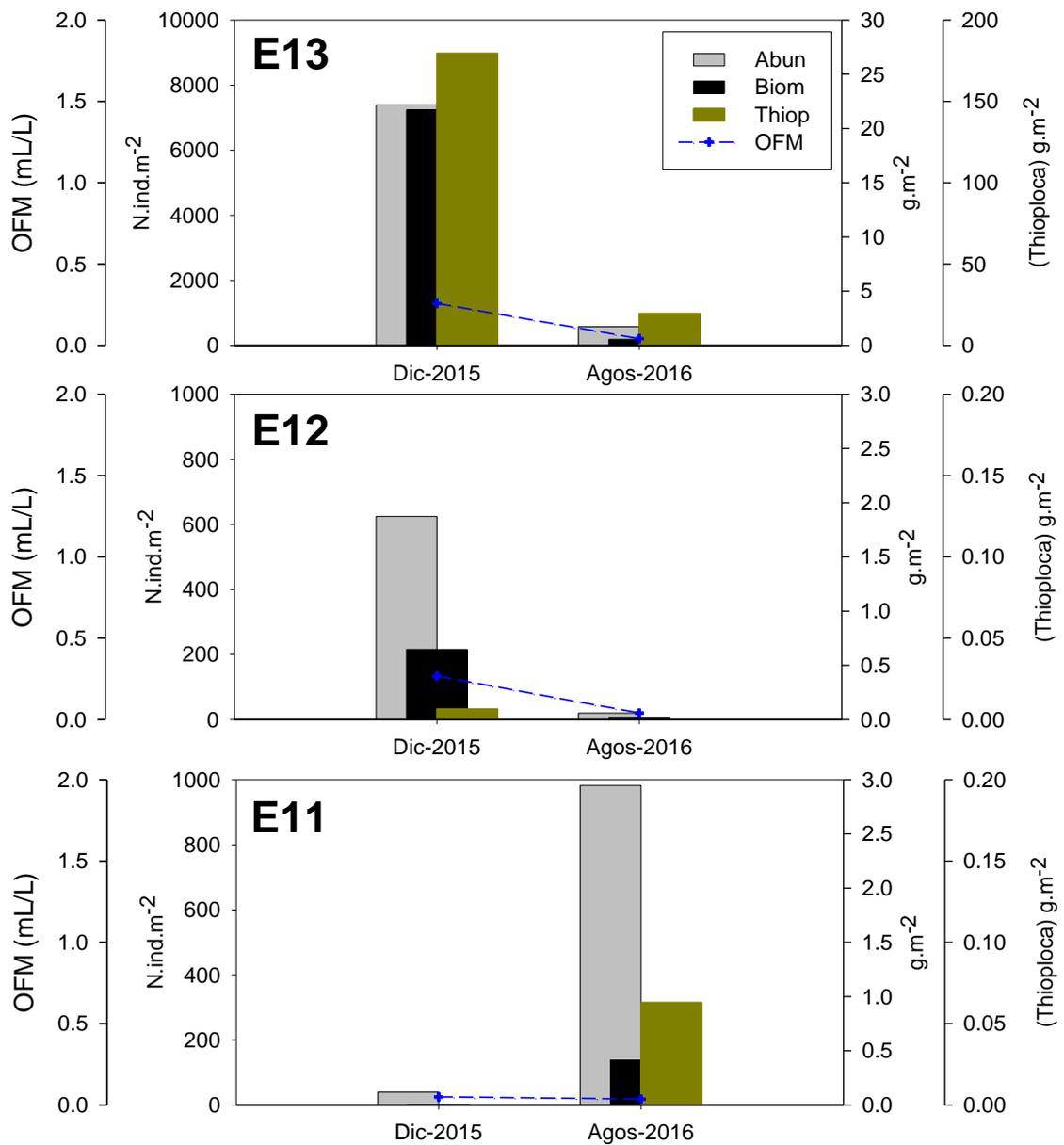
En resumen, las mayores abundancias, biomasa e índices de diversidad se encontraron en la PIC frente a Callao y PM frente a Pisco. Además, que el OFM disminuyó durante el Post El Niño favoreciendo la presencia de *Thioploca* a excepción de la PM de Pisco.

**Tabla 13.** Parámetros comunitarios e índices de diversidad del Macrobentos. S: número de especies, N:abundancias, B:biomasas y los índices de diversidad: riqueza de Margalef (d), índice de Equidad de Pielou (J'), índice de diversidad de Shannon-Wiener (H') y el índice de dominancia de Simpson ( $\lambda$ ). Se resalta en gris el periodo El Niño 2015-2016, y los máximos valores se colocan en negrita durante El Niño y el Post Niño.

CALLAO (12°S)										
Año	Estación	Mes	Código	S	N	B	d	J'	H'	$\lambda$
2015	E0	Octubre	OCTE0	10	2170	3.13	1.17	<b>0.50</b>	1.65	0.44
	E0	Diciembre	DICE0	10	<b>13940</b>	41.04	0.94	0.35	1.17	0.57
	E2		DICE2	9	5150	10.51	0.94	0.37	1.16	0.59
	E5		DICE5	4	410	0.69	0.50	0.25	0.49	<b>0.86</b>
2016	E0	Febrero	FEBE0	<b>17</b>	10015	<b>102.86</b>	<b>1.74</b>	0.44	<b>1.81</b>	0.45
	E2		FEBE2	10	6880	19.99	1.02	0.28	0.94	0.72
	E0	Julio	JULE0	8	6153	167.79	0.80	0.16	0.47	<b>0.88</b>
	E2		JULE2	6	910	1.34	0.73	0.59	1.53	0.42
	E5		JULE5	2	310	0.55	0.17	<b>0.64</b>	0.64	0.73
	E0	Agosto	AGOSE0	10	<b>23500</b>	<b>419.95</b>	0.89	0.55	<b>1.82</b>	0.35
	E2		AGOSE2	<b>11</b>	6080	18.15	<b>1.15</b>	0.38	1.33	0.55
	E5		AGOSE5	5	3390	7.67	0.49	0.40	0.92	0.67
PISCO (14°S)										
Año	Estación	Mes	Código	S	N	B	d	J'	H'	$\lambda$
2015	E13	Diciembre	DICE13	<b>5</b>	<b>7391</b>	<b>21.70</b>	0.45	0.23	0.53	0.83
	E12		DICE12	1	624	0.65	0.00	0.00	<b>1.00</b>	
	E11		DICE11	3	39	0.01	<b>0.55</b>	<b>1.00</b>	<b>1.59</b>	0.33
2016	E13	Agosto	DICE13	<b>6</b>	572	<b>0.56</b>	<b>0.79</b>	<b>0.78</b>	<b>2.02</b>	0.30
	E12		DICE12	1	20	0.02	0.00	0.00	<b>1.00</b>	
	E11		DICE11	5	<b>982</b>	0.41	0.58	0.64	1.49	0.42



**Figura 36.** Variación espacio - temporal de los parámetros comunitarios de abundancia del macrobentos y biomasa de Thioploca con la influencia de OFM frente a Callao (12°S). Notar la diferencia en las escalas en las biomasa en las diferentes estaciones de Callao.



**Figura 37.** Variación espacio - temporal de los parámetros comunitarios de abundancia del macrobentos y biomasa de Thioploca con la influencia de OFM frente a Pisco (14°S). Notar la diferencia en las escalas en las biomasa en las diferentes estaciones de Pisco.

Bajo este contexto de los parámetros comunitarios del bentos, en este capítulo se abordará también las relaciones de Hg con las variables biológicas en base a un análisis de correlación Spearman de las variables de Hg (HgT, MeHg y

%MeHg) ver tabla anexa A6. Los grupos de los crustáceos y nematodos no presento diferencias significativas con las variables de Hg.(Ver tabla A6 )

El HgT se correlación positivamente con las riqueza de especies (S), abundancias (A), biomاسas (B), índice de diversidad de riqueza de Margalef, los principales grupos del macrobentos (poliquetos (Poly), moluscos (mol) y otros grupos(otros) ) y en forma general con el total del macrobentos (Total macro).

El MeHg se correlación positivamente con la riqueza de especies (S), abundancias (A), índice de diversidad de riqueza de Margalef (d), el principal grupo del macrobentos (poliquetos (Poly)), y el total del macrobentos (Total macro).

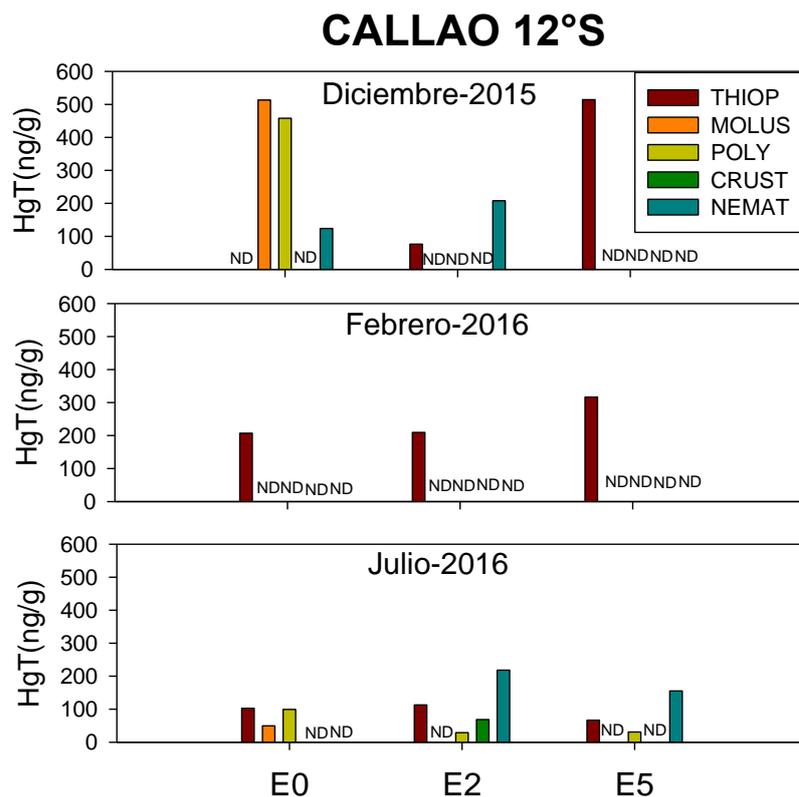
El %MeHg se correlaciono negativamente significativa con las biomاسas de grupo de las bacterias *Thioploca* spp. Tabla 14

**Tabla 14.** Correlaciones Spearman (rs) entre las variables de Hg con los parámetros comunitarios, índices de diversidad y grandes taxas: Poly: Poliquetos, Mol: Moluscos, Total Macro: Macrobentos Total y Thiop: *Thioploca* spp., se marcan en letras negritas los valores significativos,  $p < 0.05$ , ( $\alpha = 0.05$ ).

Variables de Hg	Parámetros comunitarios			Índices de diversidad	Taxas				
	S	N	B	d	POLY	MOL	OTROS	TOTAL MACRO	THIOP
<b>HgT''</b>	<b>0.68</b>	<b>0.56</b>	<b>0.57</b>	<b>0.70</b>		<b>0.53</b>	<b>0.57</b>	<b>0.56</b>	
<b>MeHg</b>	<b>0.70</b>	<b>0.62</b>		<b>0.63</b>	<b>0.75</b>			<b>0.62</b>	
<b>%MeHg'</b>									<b>-0.62</b>

Se midieron las concentraciones de HgT en las principales taxas en Callao. Donde los grupos de mayor nivel trófico bioacumulo en mayor grado el Hg en sus tejidos (Moluscos > Crustáceos > Poliquetos) mientras que los nematodos en algunos casos supero en concentración a poliquetos y crustáceos además que la bacteria *Thioploca* spp. presento también acumulaciones superiores a la macrobentos.

Además de indicar que las mayores concentraciones en las diferentes taxas se encontraron dentro de la plataforma (PIc y PI) y la plataforma externa (PE) la bioacumulación de nematodos y *Thioploca* spp. Figura 38



**Figura 38.** Bioacumulación de HgT en los grandes taxas del macrobentos frente a Callao 12°S.

En resumen, la bioperturbación, mediada por la infauna quienes participan indirectamente en la metilación del Hg porque ellos son los protagonistas que afectan la biogeoquímica del sedimento por actividades como alimentación, transporte de partículas, construcción de galerías. Esto se evidencio en las correlaciones significativas en los principales parámetros de la comunidad y la diversidad de especies.

## **5. DISCUSION**

### **5.1. El mercurio en sedimentos de la plataforma de Perú central en el contexto de otras áreas marinas**

Las concentraciones de mercurio total en los primeros centímetros en la plataforma continental central del Perú, presento variaciones entre las dos áreas de estudio. En Callao alcanzaron rangos de 141 a 465 ng/g, comparados con otros estudios (tabla 15) indican condiciones de una fuente cercana a ingreso de mercurio al ecosistema (Castañeda, 19080, Vane et al., 2009, Valdés et al., 2010, Yáñez et al., 2013, Díaz-Jaramillo et al., 2012, Covelli et al., 2012) y las concentraciones de MeHg en los primeros centímetros serían principalmente sujetas a la alta disponibilidad de Hg inorgánico, mientras que en Pisco con rangos de mercurio total de 95 a 198 ng/g característico de ambientes menos afectados (Díaz-Jaramillo et al., 2012) y sus producciones de MeHg estarían moduladas principalmente por otros factores biogeoquímicos. Además, que los porcentajes de MeHg (%MeHg) en los sedimentos marinos son menores al 1% (Benoit et al., 2003), aunque Bernhard y George 1986 indican que se encuentran entre valores de 0.01 a 10% y solo el 74% de Hg depositado es retenido en los sedimentos (Horvat et al., 1999, Sunderland y Mason, 2007).

Frente a Callao los rangos de %MeHg fueron valores entre 0.43-1.68% mientras que en Pisco el doble en magnitud, 1.01-2.64%. Estos %MeHg son relativamente en mayor magnitud que en otros ecosistemas reportados, en algunos casos caen dentro de rangos de ambientes contaminados (tabla 15)

Si bien el %MeHg, inicialmente fue considerado como un índice de contaminación en ríos y estuarios (Bartlett et al., 1978) en la actualidad es considerado un proxy de producciones de MeHg, (Benoit et al., 2003, Drott et al., 2008).

Además, indicar que entre el primer y segundo centímetros en las tres variables de Hg estudiadas (HgT, MeHg y %MeHg) no presentaron diferencias significativas. Es decir, la línea base de concentraciones de mercurio (sin efecto de la industrialización/antropogénico y mayor movilización hacia los océanos) estaría por debajo de los dos primeros centímetros, lo cual se comprueba con estudios frente a Callao por Castañeda, 1980 quien indica valores mínimos de hasta 88ng/g y señala un fuerte ingreso de otros metales traza por el Río Rímac.

**Tabla 15.** Concentración de mercurio en el sedimento superficial en diferentes sistemas marinos. AAS: Espectrofotómetro de absorción atómica; CVAAS: Espectrofotómetro de absorción atómica de vapor frío. CVAFS: Espectrofotómetro de fluorescencia atómica de vapor frío; CRM: material certificado de referencia

Lugar	País	Método de análisis	HgT (ng/g)	MeHg (ng/g)	%MeHg (%)	Referencia
Plataforma central (Callao 12°S) *	Perú	DMA-80/ GC - ICPMS	141-465	1.03-4.80	0.43-1.68	En este estudio
Plataforma central (Pisco 14°S)	Perú	DMA-80/ GC - ICPMS	95-198	1.39-2.51	1.01-2.64	En este estudio
Bahía Callao*	Perú	AAS	88-3,140			Castañeda, 1980
Estuario Lenga*	Chile	AAS/ ICPMS	500-129,000	11-53	0.02-5.7	Yáñez et al., 2013
Estuario Lenga*	Chile	CVAAS	400-13,000			Díaz-Jaramillo et al., 2013
Estuario Tubul	Chile	CVAAS	20-70			Díaz-Jaramillo et al., 2013
Bahía San Jorge*	Chile	CVAAS	259-1,210			Valdés et al., 2010
Bahía Guanabara, Rio de Janeiro*	Brasil	CVAAS	<100-3,220			Covelli et al., 2012
Bahía Chesapeake*	USA	ICPMS	20-1,700	~0.2-1.1	0.3-1.6	Hollweg et al., 2009
Estrecho de Long Island	USA	CVAAS/ ICPMS	39-345	0.2-3.2	0.41-1.05	Hammerschmidt y Fitzgerald, 2004
Baja California	México	CVAAS	30.41-96.46			Gutiérrez-Galindo et al., 2007
Mar de Arabia (margen continental frente a Gujarat)	India	DMA-80/ CRM, DMA-80	8.8-70.2	0.54-0.89	0.9-9.2	Chakraborty et al., 2016
Mar Este de China	China	CVAFS	7-398			Meng et al., 2014
Mar Sur de China	Malasia	CVAFS	20-127	0.01-0.053	0.02-0.27	Kannan y Falandysz, 1998
Mar Báltico	Polonia	CVAFS	37-880	0.035-2	0.02-2.27	Kannan y Falandysz, 1998

Se marcan en asterisco (\*) las áreas impactadas por contaminación.

## 5.2. Distribución espacio - temporal de HgT y MeHg y factores que lo modulan.

Debido a la afinidad que tiene el Hg a la MO, la deposición de la MO en los sedimentos está de alguna manera influenciando por la secuestramiento de Hg en la columna de agua hacia el fondo marino. Frente a Callao a 180m de profundidad y en Pisco a 300 indican una tasa de sedimentación de 1.8-2.1mm/año y 1.9-2.3mm/año respectivamente (Gutiérrez et al., 2009) y las tasas de sedimentación decrecen con la profundidad es decir en ambientes más cercanos a la costa, existen mayores tasas de sedimentación por un mayor aporte de productividad e ingresos de material terrígeno de ríos (Zuo et al., 1997). Donde los flujos de MeHg puede ser medidos *in situ* a partir de cámaras (Point et al., 2007a) en ambientes más someros. Estas acumulaciones de mercurio hacia los sedimentos responden a condiciones geoquímicas de la MO y potenciales redox en el gradiente batimétrico y distancia de la costa.

En Callao, el mercurio total presento variaciones tanto en el gradiente batimétrico como distancia de la costa, donde la PIc y PI presentaron mayores concentraciones de HgT, esto también se reflejó en las concentraciones de MeHg.

En Pisco, no se mostraron tendencias significativas en sus tres variables de Hg, indicando que en todo el gradiente fueron homogéneos.

La metilación del mercurio en sedimentos está gobernada principalmente por procesos bióticos más que abiótico (Driscoll et al., 1998, Ullrich et al., 2001), donde son las bacterias sulfato reductoras, bajo condiciones naturales producen sulfuros el cual se acopla a mercurio inorgánico haciendo el HgS, luego ingresando esta molécula ingresa dentro de las baterías para metilarse pero a altas

concentraciones de sulfuros podría inhibir esta metilación (Gilmour y Henry, 1991, Parks et al., 2013), otras investigaciones estudian las especiaciones que tiene el Hg en los sedimentos indican que el Hg presenta un alto grado de piritización, asociando el Hg con la pirita y AVS, que coprecipitarían en el sedimento, es decir los hidróxidos de manganes y hierro jugarían un rol importante en la diagénesis y remobilización del Hg, haciendo una inmovilización de este Hg inorgánico por su no biodisponibilidad a la metilación por las bacterias sulfato reductoras (Huerta-Díaz y Morse, 1992).

En Callao El %MeHg presento diferencias significativas ente la PI y PE, siendo a PIC homogénea en ambas zonas, porque presento una alta variabilidad en niveles de oxigenación (mayores pulsos de oxigenación), este menor porcentaje de MeHg podría ser explicado la piritización que puede sufrir el Hg

Con respecto a las variables geoquímicas de Callao y Pisco, Cardich, 2012 indicó que las condiciones biogeoquímicas en Callao, varía desde una transición hasta anoxia, la PE fue desde una transición hasta postoxia. En Pisco la PM fue de una transición a anaoxia, la PE de postoxia a anoxia y el TS fue postoxia según criterio por Bernhard y Sen Gupta, 1999.

Pérez, 2012 desde la biogeoquímica de los sedimentos mostró en Callao un patrón de la disminuciones de carbohidratos (CHO), proteínas (PRT) y lípidos con el gradiente batimétrico con una mayor fracción refractaria en las estaciones más profundas. Donde Cardich, 2012 y Pérez, 2012, coinciden en resaltar la mayor labilidad de la MO usando es ratio Cl-a:Feop en las estaciones de menor profundidad, principalmente por el tiempo que pasa la materia orgánica en la

columna de agua y es remineralizada. También Cardich 2012 indican con el ratio  $C/N < 7$  dentro de la PI, característico de una MO más lábil.

Igarza, 2012 en Callao y Pisco indica desde los índices de preservación, índices de oxígeno (IO), índice de hidrogeno (IH), donde a mayores IH, reflejo una alta calidad de MO y el carácter opuesto es el IO, que a mayores valores indican una baja calidad de la MO y sulfurización natural presente en la plataforma interna de Callao y en Pisco como principal modo de la preservación de la MO haciéndola más refractaria.

Las características de la MO estudiadas se encontraron entre los rangos de los autores mencionados quienes trabajaron en la misma área de Callao. Las variables como CHO y PRT, no se relacionaron significativamente, en los análisis de correlaciones Spearman y análisis lineales de regresiones múltiples.

Las otras variables de cantidad y calidad de MO tuvieron una relación significativa con las distribuciones de Hg y MeHg que reflejaría una alta influencia sobre las concentraciones de Hg y MeHg como se indica en las ecuaciones 1 y 2.

Los modelos de regresión múltiple correlacionaron negativamente con la cantidad de MO, que serían los feopigmentos (Feop), CPE (pigmentos equivalentes totales) pero la variable C/N, puede indicar dos casos:  $C/N < 7$ , un MO más lábil o  $C/N > 7$ , menos lábil. Hollweg et al., 2009, indico valores  $C/N > 11$ , MO más refractaria, por otro lado, Kim et al., 2011 indica rangos de C/N entre 5.8-7.8, sugiriendo altas tasas de metilación más que las tasas a un  $C/N > 10$ . Chakraborty et al., 2016, encontró  $C/N > 11$ , indicando que el Hg incrementa su complejización y decrece su metilación neta.

Este patrón también se observó desde análisis de componente principal, además de las correlaciones Spearman mostraron la correlación significativa en Hg y MeHg con el ratio C/N.

En los análisis entre condiciones de contrastantes de primavera 2015 y invierno 2016, se observó un incremento del  $N_{total}$  en invierno, esto se reflejó en el ratio C/N, mayores en primavera tanto en Callao como en Pisco. El cual se reflejaría en las concentraciones de HgT mayores en primavera en Callao (PIc y PI) y en Pisco (PM y PE), las estaciones más profundas en Callao (PE) y Pisco (TS) el HgT fue mayor en invierno, esto podría ser reflejo de la variable Cl-a:Feop que presente mayores valores durante invierno asociados a un menor OFM.

Visto desde la serie de tiempo en la estación de la PIc de Callao, E0, las tendencias fueron negativas desde las condiciones de primavera 2015 a invierno 2016, el cual fue asociada a las condiciones de oxigenación de fondo y condiciones geoquímicas, los patrones que explicaron fueron los ratios Cl-a:Feop y C/N, siendo este último más significativo, el mayor aporte de cantidad de MO, fueron un patrón inverso, como  $C_{organico\ total}$  (Chakraborty et al., 2016),  $N_{total}$  y el  $S_{total}$  podría también indicar una preservación de la MO por sulfurización natural (Igarza, 2012) mayor en meses de invierno que podría estar inmovilizando la formación de MeHg y aumentando las concentraciones de HgT visto en el estudio temporal y desde los niveles de oxigenación en el fondo, que retomaron las condiciones normales deficientes de oxígeno post El Niño 2015-2016.

Existe una acción indirecta de la bioperturbación por la infauna bentónica, donde se correlacionarán positivamente ( $p < 0.05$ ) con las concentraciones de HgT y MeHg en el sedimento como sugiere también Hammerschmidt y Fitzgerald, 2006.

#### ***5.2.1. Relación de la disponibilidad del Hg, MO y OD para la metilación***

Las relaciones directas entre HgT y MeHg vista en el estudio, reflejan una tendencia lineal significativa en ambientes donde existió una alta disponibilidad de HgT (Callao, Plc y PI) reflejaría que el HgT sirve como sustrato para la metilación, visto también en otros estudios (Benoit et al., 1999, Hammerschmidt y Fitzgerald, 2004) aunque los procesos de demetilación (degradación del MeHg) es la conversión de MeHg a Hg, cumple un papel importante en el ciclaje del MeHg (Benoit et al., 2003).

En ambientes con una menor concentración de HgT, encontradas en la PE de Callao y PM, PE y TS de Pisco la relación fue más débil sin significancia, lo cual podría estar explicando que el MeHg puede estar siendo secuestrado por una mayor complejización de la MO. (Miller, 2006, Mazrui et al., 2016).

En los diferentes ambientes marinos, el Hg en los sedimentos puede encontrarse muy asociado a MO o sulfuros. En ambientes anóxicos, este Hg rápidamente se une con el sulfuro disponible para formar el sulfuro de mercurio (HgS), un compuesto altamente estable no reactivo que bajo condiciones anóxicas permanece no reactivo y adsorbido o con precipitado con AVS (Ácido Volátil Sulfuro) y pirita. Este compuesto de Hg agregado a sulfuro es largamente no disponible para su incorporación por organismos (Langston, 1982).

En sedimentos óxicos, el HgS puede oxidarse a sulfato, que hace más soluble y hace que el ion mercurio disponible para la incorporación biológica o unión con la MOD (ácido húmico y fulvicos). Así los moduladores de la especiación que tiene el Hg y MeHg son los niveles de OD, el carbono orgánico, las concentraciones de sulfuro, potencial redox, características sedimentológicas y biogeoquímicas en el sedimento. (Ullrich et al., 2001). Es decir, en ambientes suboxicos / hipóxicos en columna de agua como en sedimentos como la ZMO. En la ZMO del mar de arabia se estudiaron diferentes factores de la MO (fracción lábil y refractaria) indicando mediante rangos de C/N (6 – 9) alta frescura de la MO. Mientras que en una presencia de una alta y lenta oxidación del carbono orgánico bajo condiciones de bajo oxígeno existe una fuerte unión de Hg con ligando de sulfuro reducido, esto podría ser el reflejo de zonas de mayor preservación de la MO, frente a Calla (PE) y en Pisco (PM, PE y TS), encontradas en este estudio.

Bowman et al., 2016, frente a Perú, realizó un estudio a través de la ZMO, concluyendo que en la columna de agua, las máximas concentraciones de especies de Hg, se relacionaron en mayor grado a ambientes suboxicos de regiones de afloramiento y probablemente se incrementa este flujo de especies de Hg en relación a la cercanía de la costa.

### **5.3. Modelo conceptual del ciclaje de Hg**

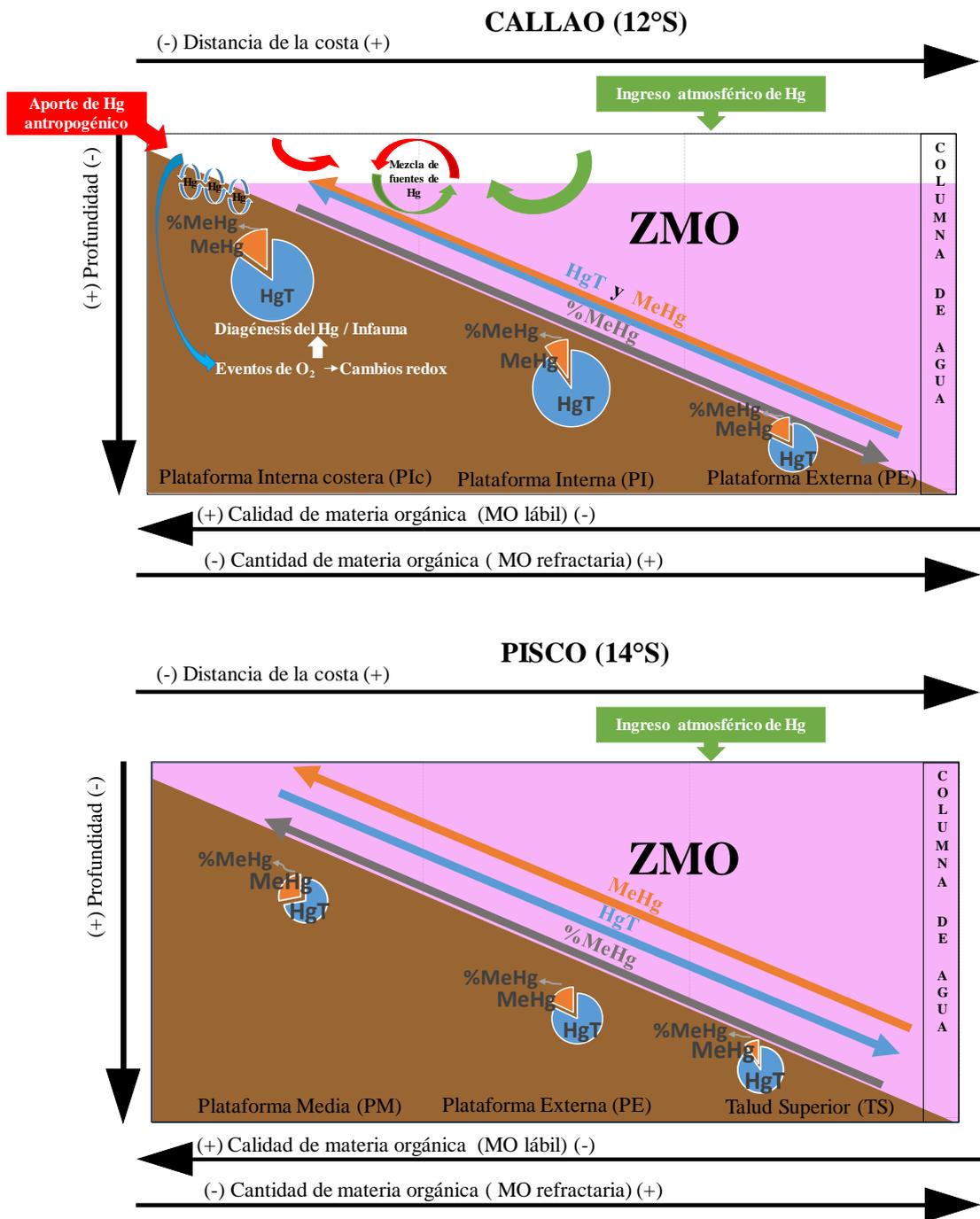
Se plantea un modelo conceptual (figura 39) de las concentraciones de Hg, los factores que modulan la producción de MeHg en el sistema de afloramiento peruano frente a la plataforma central del Perú, considerando un gradiente batimétrico desde una plataforma interna costera hasta un talud superior.

Las condiciones biogeoquímicas del fondo presentan gradientes de labilidad y cantidad de materia orgánica además de que en la plataforma interna sujeta a eventos de oxigenación (Gutiérrez et al., 2008) que condicionan cambios redox en los sedimentos y con ello una remobilización del material autogénico de Hg y otros metales traza (Scholz et al., 2011) y a una mayor variabilidad, mayores productividades, así como también reflejan una mayor presión del ambiente por la urbanización. A medida que se aleja de la costa, las descargas del Río Rímac e ingresos de plantas industriales decrecen y la mezcla con las fuentes de Hg desde la parte oceánica (deposiciones atmosféricas) va depender del alejamiento de la costa.

Frente a Callao y Pisco se plantean lo siguiente:

A. Frente a Callao (12°S); las concentraciones de HgT y MeHg, presentaron un gradiente batimétrico, donde la PIC presentó cerca de dos veces en magnitud con respecto a la PE. Esta dependencia entre HgT y MeHg (figura 34) fue mayor en la PIC y PI, reflejando de alguna manera el rol del mercurio como sustrato para la metilación, además que estuvieron influenciados por una MO más lábil. (Hammerschmidt y Fitzgerald, 2004; 2006) y condiciones redox que favorecen la remobilización antigénica del Hg (Scholz et al., 2011). La fauna bentónica también cumpliría un rol importante en la diagénesis de la MO, participando en el transporte de MO junto con el Hg asociado modificando las condiciones oxido reductivas en la interfase agua sedimento y favoreciendo posiblemente de manera indirecta los niveles de metilaciones de mercurio (Benoit et al., 2006). También se encontraría sujeta a una mezcla de fuentes de Hg que estaría influenciada por la distancia de la costa.

B. Frente a Pisco; las concentraciones de HgT estuvo directamente ligado a la cantidad de MO, mientras que la relación con el MeHg es más débil y opuesta (figura 34). En la PM, se relacionó a una materia orgánica más lábil y menos refractaria (Hammerschmidt y Fitzgerald, 2004; 2006) mientras que en la PE y TS fue más refractaria, sugiriendo que existen otras variables geoquímicas que podrían estar relacionando en una mejor medida, mayor carbono orgánico como a una mayor preservación de la MO, que estarían inmovilizando el Hg por sulfurización natural además del secuestro de Hg por unión con la pirita reflejándose en el %MeHg (Huerta-Díaz y Morse, 1992)



**Figura 39.** Modelo conceptual de la distribución del Hg (HgT, MeHg y %MeHg), frente a Callao (12°S) y Pisco (14°S). Donde las flechas de color azul es el HgT (principalmente en su forma de Hg inorgánico), las flechas de color anaranjado es el MeHg y las flechas de color gris oscuro es el porcentaje de MeHg (%MeHg). Los diámetros del grafico circular son proporcionales a las concentraciones de Hg y el porcentaje representado tiene un mayor aumento para ver las diferencias entre Callao y Pisco. La ZMO es representada por el color rosado.

#### **5.4. Índices de calidad de sedimentos en ambientes marinos y el mercurio en la plataforma central de Perú y otras áreas marinas**

En relación a los índices de calidad de sedimento, diferentes estudios recomiendan las Directrices para protección de la vida acuática, calidad ambiental de los sedimentos publicados por el Consejo Canadiense de Ministros de Medio Ambiente (CCME). Las directrices de calidad ambiental de Canadá, CEQG (en Perú también recomienda seguir con esta directriz en la evaluación de análisis químico del sedimento), en sus siglas en Inglés (Canadian Environmental Quality Guidelines) para la preservación de vida acuática asociada a sedimentos. La directriz consiste en dos umbrales: los niveles de efecto umbral (**TELs**) que sostiene la misma definición que el ISQGs (Interim sediment quality guidelines) y los niveles de efectos probable (**PELs**) se usan para evaluar el grado de efecto adverso biológico en la biota acuática como resultado de la exposición de Hg en sedimentos superficiales (> 5cm).

Se muestran los efectos de los rangos de TELs y PELs (ver tabla 16)

- Por debajo del TEL, tienen un rango de efecto mínimo dentro de que los efectos adversos raramente ocurren.
- Entre el TEL y PEL, existe un rango de efectos posibles dentro de que los efectos adversos de vez en cuando (ocasionalmente) ocurren.
- Por encima del PEL, el rango de efecto probable dentro de que los efectos adversos frecuentemente ocurren.

**Tabla 16.** Según CEQG se muestra los umbrales de ISQGs /TELS / y PELs (peso seco) y porcentajes de incidencias de los efectos adversos biológicos en rangos de concentración definidos para estos valores de algunas sustancias metálicas, (CCME, 1999). Las unidades fueron convertidas de mg/kg a ng/g (indicadas para este estudio) y se resalta en verde el porcentaje de incidencia reportados en Perú.

Sustancia	Unidades	ISQG/ TEL	PEL	Incidencia (%) Valor < ISQG	Incidencia (%) ISQG < Valor < PEL	Incidencia (%) Valor > PEL
<b>Mercurio (Hg)</b>	ng/g	130	700	8	24	37

En estudios de Díaz-Jaramillo et al., 2013, concluye que los sedimentos del estuario Lengua fueron de una a dos veces en orden de magnitud mayores que los estuarios de referencia (Tubul). Siendo el estuario Lengua por encima de los niveles de efectos probable (**PELs**>700ng/g), estas altas concentraciones se sugieren que fueron por la cercanía de fuentes antropogénicas históricas y de industrias cloro álcali, reflejando de esta manera un archivo de los input en el estuario Lengua. Mientras que en el estuario Tubul estuvo por debajo de los niveles de efecto umbral (**TELS**) (**TELS**<130ng/g). Así los sedimentos pueden actuar como una ruta importante para la exposición de los organismos bentónicos, ya que estos se encuentran en contacto directo con ellos las diferencias que encuentra de Díaz-Jaramillo et al., 2013 en la bioacumulación de Hg en los macroinvertebrados es por los diferentes grupos trópicos y la fuente de exposición de Hg.

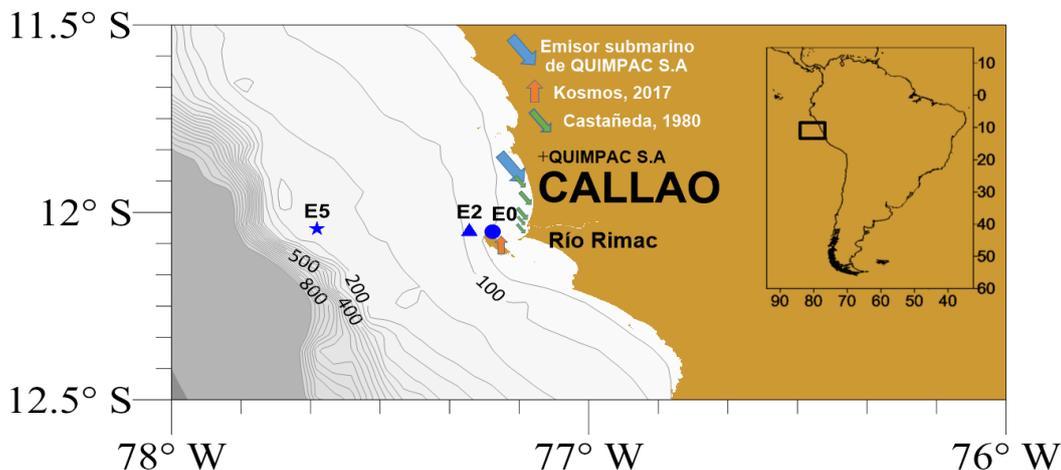
Los niveles de concentración encontrados en este estudio en la E0 de la PIc y E2 de la PI, de Callao reflejarían niveles industriales por la cercanía de una industria cloro-álcali, visto también en otros estudios por la presencia de esta, según informe del ANA (resolución directoral N°037–2017–ANA–DGCRH), la planta cloro – álcali membrana y planta de ácido fosfórico PPA de QUIMPAC S.A en la sede de Oquendo (Callao), aun vierten sus aguas residuales industriales frente a Callao a una distancia de emisor submarino de 1349.20m (ver la figura 40). Esta empresa

QUIMPAC S.A se fundó en el año 1964 y en la actualidad es el único productor integrado de sal y productos químicos como soda cáustica, cloro, fosfato bicálcico, sales para uso industrial y doméstico en el Perú y otros productos químicos, además de encontrarse entre los cinco primeros productores de cloro – álcali de Sudamérica. En las celdas donde se produce la soda caustica suele ser de mercurio (el cátodo)

Después de que Perú firmo el convenio de Minamata en el año 2013 y sigue ratificando hasta la fecha en el esfuerzo para a regulación de Hg, un reporte interno del MINAM 2017 identifico mayores cantidades de 50 toneladas métricas de Hg en a la empresa QUIMPAC S.A, única empresa en el país que aun emplea este tipo de celdas de mercurio para la producción de cloro – álcali que superaron las 174 toneladas métricas. En el futuro se espera que la empresa QUIMPAC S.A desmantele sus celdas de mercurio recién en el año 2030. Considerando de alguna manera ingresos de Hg al ambiente marino, el cual es reflejado en sus mayores concentraciones en los sedimentos en la bahía de Callao. MINAM 2017.

Otro ingreso importante de contaminantes a la bahía de Callao son las descargas desde el Río Rímac, que es una entrada continua de descarga de contaminantes, no solo de Hg, sino también de otros compuestos como Cadmio (Cd) y Plomo (Pb). Un informe reciente de IMARPE 2017 en el marco del proyecto Kosmos, indican valores en la E0 (390ng/g) de la PIc y dos puntos de muestreo aledaños frente a la isla San Lorenzo, con valores de 400 ng/g y 440 ng/g superando los valores del Consejo Canadiense de Ministros de Medio Ambiente (CCME), 1990. Para Hg superaron Los TELs (130ng/g). Reflejando para el Perú, una probabilidad de incidencia adversa sobre las comunidades biológicas de 24% (en

relación al Hg). Un estudio realizado por Castañeda, 1980 también indican al Río Rímac como una fuente importante de ingreso de Hg en la Bahía de Callao.



**Figura 40.** Mapa que muestra la localización de estaciones frente a Callao (12°S) (forma redonda, triángulo y estrella de color azul), estudios en la bahía de Callao y la fuente de ingreso desde el emisor submarino (indicado por flechas) además del aporte desde el Río Rímac.

Valdés et al., 2010 evaluó la bahía San Jorge en Chile, área donde el Pb y Cu suelen ser los principales contaminantes por más de 60 años, sin considerar una problemática en Hg. Las variaciones de Hg entre dos años, si mostraron diferencias significativas debido a las características físicas químicas de la columna de agua que serían el reflejo de cambio de productividades mayores en verano que acoplarían mayor Hg en la columna de agua y por ende estos llegarían a los sedimentos. Concluyendo por medio de índices de calidad marina de legislación chilena y otros estándares internacionales, una contaminación por los tres metales.

En relación a otros estudios en sedimentos superficiales de Chile, en el estuario Lengua tienen valores de línea base de 200ng/g de Hg luego de la presencia de plantas cloro – álcali, tienen un incremento de hasta 500 veces mayor en los

primeros 20cm superior de los sedimentos (Yáñez et al., 2013) sin embargo no se indican correlaciones directas de formaciones de MeHg a partir de Hg, este tipo de conclusiones, no es concordante con otras investigaciones de la alta disponibilidad de Hg en el ambiente porque la MO en algunas estaciones cercanas en la descarga al mar es muy baja, considero que se debió hacer una normalización con respecto a la MO, como otros trabajos lo sugieren (Hollweg et al., 2009, 2010) y se indicaría una tendencia positiva y lineal además de omitir varios procesos oxido reductivos en la capa superficial agua – sedimento que no se estudiaron pero se indicó que participarían múltiples factores de la MO, potencial redox, sulfuros, OD y poblaciones microbianas. Por otro lado, Díaz-Jaramillo et al., 2013 indican concentraciones de 400 – 13,000ng/g en el estuario Lenga contrastándolo con concentraciones más prístinas sin efecto antropogénico del estuario de Tubul de 20 – 70 ng/g de Hg en los primeros 10cm de sedimento. En este estudio se evaluaron variables como potencial redox que tuvieron mayor correlación con los sedimentos más superficiales de Tubul y Lenga.

## 6. CONCLUSIONES

- Los resultados confirman la hipótesis de que las concentraciones de MeHg en los sedimentos superficiales del sistema de afloramiento de Perú central se incrementan en presencia de una mayor disponibilidad de HgT, de una mayor labilidad de la materia orgánica y condiciones deficientes en oxígeno.
- Explicando dos procesos de metilación, un proceso 1) a una mayor labilidad (Cl:Feop y C/N) de la MO, una relación fuerte entre MeHg y la alta disponibilidad de HgT además de los eventos de oxigenación que favorecen los cambios redox y re oxidacion de los metales autigenicos en la plataforma interna costera y plataforma interna.
- El proceso 2) identifico la relación entre Hg y MeHg es más débil y se relacionó en mayor medida con el mayor carbono orgánico total además de la mayor preservación de la MO, por la intensa ZMO.
- Las diferencias en las concentraciones de HgT entre Callao y Pisco no se deben a los efectos de temporadas, sino más bien espaciales.
- El estudio no mostro cambios en la señal temporal, pero si en los patrones temporales. En Callao, en la estación de la plataforma interna costera (E0), los niveles de MeHg y el %MeHg variaron sin embargo no existió variación en el HgT.
- En los sedimentos de la plataforma interna de Callao, la metilación de Hg se explica principalmente por la alta disponibilidad de Hg y condiciones redox que favorecen una diagénesis de Hg posiblemente autigenico también.

- Los sedimentos de la plataforma externa de Callao y en los sedimentos de Pisco se relacionaron con el mayor carbono orgánico total.
- Las fuentes de MO indicaron una materia orgánica marina con poca influencia antropogénico, que no explicaría la distribución del Hg y MeHg. Sin embargo, en Callao presento mayores concentraciones por estar en mayor influencia de fuentes externas con el ingreso desde el Río Rímac y plantas industriales.
- Se puede concluir que cambios en las condiciones redox y la disponibilidad y calidad de la MO afectan la metilación que se ve reflejado en el análisis temporal de estación E0

## 7. RECOMENDACIONES

Aún existen desafíos en la comprensión del ciclaje del Hg, tanto en la columna de agua como en los sedimentos:

- Estudio de la comunidad de fitoplancton y su relación con el MeHg y HgT.
- Mediciones de HgT y MeHg en la MO en la columna de agua para identificar centro de metilación.
- Explorar las tasas de metilación (producción) y demetilación (degradación) a través de marcadores isotópicos de Hg en los sedimentos.
- Identificar los flujos verticales de partículas, desde la columna de agua a los sedimentos y la dinámica del transporte de partículas del bentos a la columna de agua.
- Estudiar los flujos de oxihidroxido de hierro y formación de pirita y su relación a las especiaciones que tiene el mercurio en los sedimentos.
- Conocer los perfiles de HgT en el sedimento, desde un análisis de columna de sedimento e identificar la línea base antes de una señal de urbanización y su datación, para entender el impacto que podrían llegar en un futuro.
- Mediciones de Hg en los organismos bentónicos que permita evaluar las concentraciones de Hg y MeHg y poder identificar organismos centinelas de acumulación de Hg.

- Faltan mayores evaluaciones, a escalas espaciales y temporales frente a otros ambientes que podrían ser de importancia comercial como centro de maricultura.

## 8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Aller RC, Aller JY, Kemp PF. (2001). Effect of particle and solute transport on rates and extent of remineralization in bioturbated sediments. In: J.Y. Aller, Woodlin, S. A., Aller, R. C. (Editor), *Organism-Sediment Interactions*. University of South Carolina Press, Columbia, S.C., pp. 315-333.
- Andren AW, Harriss RC. (1975). Observations of the association between mercury and organic matter dissolved in natural waters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39,: 1253-1257.
- Aramayo V. (2012) Efectos del régimen de oxígeno y de la Disponibilidad de materia orgánica fresca Sobre la estructura comunitaria de la Meiofauna en dos estaciones costeras Frente a callao durante el período septiembre 2002 a enero 2004. Tesis para optar el Título Profesional de Biólogo. Facultad de Ciencias Biológicas. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. 2012, 1-157p
- Aramayo V. (2015) Análisis comunitario de la meiofauna metazoaria en sedimentos de la plataforma y talud continentales frente a Perú. Tesis para optar el Título Profesional de Magister. Facultad de Ciencias Biológicas. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 1-134p
- Arntz WE, Tarazona J, Gallardo VA, Flores LA, Salzwedel H. (1991) Benthos communities in oxygen deficient shelf and upper slope areas of the Peruvian and Chilean Pacific coast, and changes caused by El Niño. In: R.V. Tyson y T.H. Pearson (Eds.), *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia*. Geological Society Special Publication, London, 1131-154.

- Barber RT, Chavez F. (1983) Biological consequences of El Niño. *Science*, 222: 1203-1210.
- Bakun A, Weeks SJ. (2008) The marine ecosystem off Peru: What are the secrets of its fishery productivity and what might its future hold? *Progress in Oceanography*, 79, 290-299.
- Baumgartner R. (2008) Factors that influence methylmercury production in coastal sediments. *Biogeochemistry and Pollutant Dynamics* pp 1-21
- Benoit JM, Gilmour C, Mason RP, Heyes A. (1999) "Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters." *Environmental Science and Technology*, 33(6): 951-957.
- Benoit J, Gilmour C, Heyes A, Mason RP, Miller C. (2003) Geochemical and biological controls over methylmercury production and degradation in aquatic systems, *ACS Symp. Ser.*, 835, 262– 297.
- Benoit J, Shull D, Robinson P, Ucran L. (2006) Infaunal burrow densities and sediment monomethyl mercury distributions in Boston Harbor, Massachusetts, *Mar. Chem*, 102, 124–133.
- Bloom NS. (1992) On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue. *Can J Fish Aquat Sci* 49:1010-1017
- Blum JD, Sherman LS, Johnson M. (2014) Mercury isotopes in earth and environmental sciences. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 42, 249–269.

- Boszke L, Kowalski A, Głosińska G, Szarek R, Siepak J. (2003) Selected factors affecting the speciation of mercury in the bottomsediments: an overview. *Pol. J. Environ. Stud.* 12 (1), 5–13.
- Bowman K, Hammerschmidt CH, Lamborg C, Swarr G, Agather A. (2016) Distribution of mercury species across a zonal section of the eastern tropical South Pacific Ocean (U.S. GEOTRACES GP16) *Marine Chemistry*. 186. 156–166.
- Brooks W; Sandoval E; Yopez M, Howell H. (2007) Peru Mercury Inventory, 2006. U.S. Geological Survey Open-File Report 2007-1252, 55 p.
- Cardich J. (2012) Especies de foraminíferos bentónicos: indicadores del estado de óxidoreducción del sedimento superficial en el margen continental central del Perú. Tesis para optar el grado de magister en ciencias del mar. Lima, Perú.
- Castañeda N. (1980) El Mercurio como indicador contaminante en la Bahía de Callao. Tesis Facultad de Oceanografía, Pesquerías y Ciencias Alimentarias. Universidad Nacional Federico Villareal, Lima, Perú.
- Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). 1999. Canadian sediment quality guidelines for protection of aquatic life (en línea). Canadá. 1-5 p.
- Chang LW. (1977). Neurotoxic effects of mercury—a review. *Environ Res* 14:329–373.

- Chakraborty P, Mason RP, Jayachandran S, Vudamala K, Armoury K, Sarkar A, Chakraborty S, Bardhan P, Naik R. (2016). Effects of bottom water oxygen concentrations on mercury distribution and speciation in sediments below the oxygen minimum zone of the Arabian Sea. *Mar. Chem.* 186, 24–32
- Chavez FP, Bertrand A, Guevara-Carrasco R, Soler P, Csirke J. (2008) The northern Humboldt Current System: brief history, present status and a view towards the future. *Progress in Oceanography.* 79, 95–105.
- Chavez FP, Messié M. (2009). A comparison of eastern boundary upwelling ecosystems. *Progress in Oceanography* 83, 80–96.
- Choi SC, Chase T, Bartha R. (1994) Metabolic pathways leading to mercury methylation in *Desulfovibrio desulfuricans*. *LS. Appl. Environ. Microbiol.* 60, 4072
- ENFEN. (2015) Comité Multisectorial Encargado del Estudio Nacional del Fenómeno El Niño Informe Técnico ENFEN. Año 1, N° 9, diciembre de 2015, 61 p.
- ENFEN. (2016) Comité Multisectorial Encargado del Estudio Nacional del Fenómeno El Niño Informe Técnico ENFEN. Año 2, N° 2, febrero de 2016, 56 p.
- Cooke CA, Balcom P, Biester H, Wolfe AP. (2009) Over three millennia of mercury pollution in the Peruvian Andes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(22), 8830-8834. *Upwelling in the Ocean: Modern Processes and Ancient Records.* Wiley, Chichester, UK, pp. 313–320.

- Cossa D, Martin J, Sanjuan J. (1994) Dimethylmercury formation in the Alboran Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 28, 381–384.
- Cossa D, Coquery M, Gobeil C, Martin J.-M. (1996) Mercury fluxes at the ocean margins, in *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*, edited by W. Baeyens, et al., pp. 229–247, Kluwer Acad., Norwell, Mass.
- Cossa D, Averty B, Pirrone N. (2009) The origin of methylmercury in open Mediterranean waters. *Limnol. Ocea- nogr.* 54, 837–844.
- Covelli S, Protopsalti I, Acquavita A, Sperle M, Bonardi M, Emili A. (2012). Spatial variation, speciation and sedimentary records of mercury in the Guanabara Bay (Rio de Janeiro, Brazil). *Cont. Shelf Res.* 35, 29–42.
- Delgado C, Gomero. R. (1988) Textura, carbono orgánico y carbonatos de los sedimentos del margen continental peruano. En Salzwedel y Landa (eds). *Recursos y Dinámica del Ecosistema de Afloramiento Peruano*. Bol. Inst. Mar Perú, Vol. Extraordinario, 1-10. Perú.
- Díaz-Jaramillo M, Muñoz C, Rudolph I, Servos M, Barra R. (2013). Seasonal mercury concentrations and  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  values of benthic macroinvertebrates and sediments from a historically polluted estuary in south central Chile. *Sci. Total Environ.* 442, 198–206.
- Díaz RJ, Rosenberg R. (1995) Marine benthic hypoxia A review of its ecological effects and the behavioural responses of benthic macrofauna, *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.* 33, 245–303.

- Diaz RJ, Rosenberg R. (2008) Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *Science* 321, 926–929.
- Díaz RJ, Breitburg DL. (2009) The hypoxic environment, in: *Fish Physiology*, edited by: Richards, J. G., Farrell, A. P., and Brauner, C. J. Vol. 27, Academic Press, Burlington, 1–23.
- Dubois M, Gilles K, Hamilton JK; Rebers PA, Smith F. (1956) Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analyt. Chem.* 28(3): 350-356.
- Echevin V, Aumont O, Ledesma J, Flores G. (2008). The seasonal cycle of surface chlorophyll in the Peruvian upwelling system: A modeling study. *Progress in Oceanography* 79: 167–176.
- Echevin V, Albert A, Lévy M, Graco M, Aumont O, Piétri A, Garric G. (2014) Intraseasonal variability of nearshore productivity in the Northern Humboldt Current System: The role of coastal trapped waves. *Continental Shelf Research*. Feb 1;73:14-30.
- Fitzgerald W, Lyonsw. B. (1973) Organic mercury compounds in coastal waters. *Nature* 242, 452-453.
- Fitzgerald W, Engstrom DR, Mason RP, Nater EA. (1998) The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1-7.
- Fitzgerald W, Lamborg C. (2007) Geochemistry of mercury in the environment. In: Lollar BS (ed) *Environmental geochemistry, treatise on geochemistry*, vol 9.04. Elsevier, Oxford, pp 1–47

- Fujiki M, Tajima S. (1992) The pollution of Minamata Bay by mercury. *Water Sci. Technol.* 25, 133–140.
- Fuenzalida R, Schneider W, Garcés-Vargas J, Bravo L, Lange C. (2009) Vertical and horizontal extension of the oxygen minimum zone in the eastern South Pacific Ocean. *Deep-Sea Res. Pt. II* 56, 1027–1038.
- Furukawa Y, Bentley SJ, Shiller AM, Lavoie DL, Cappellen PV. (2000) The role of biologically-enhanced pore water transport in early diagenesis: an example from carbonate sediments in the vicinity of North Key Harbor, Dry Tortugas National Park, Florida. *Journal of Marine Research* 58:493–522.
- Gallardo VA. (1977a). Large benthic microbial communities in sulphide biota under the Peru-Chile subsurface countercurrent. *Nature* 268, 331–332
- Gallardo VA. (1977b). On the discovery of a large microbial community living in the soft bottoms of the continental shelf of Chile and Peru. *Anales Inst. Invest. Marinas, Pta. Boletín, Colombia, Supl.* 1:23-30.
- Gallardo VA, Fonseca, A., Musleh, S. and Espinoza, C. (2013a) Extrapolations of Standing-Stocks of Big Bacteria in Humboldt Eastern Boundary Current Ecosystem (HEBCE). *Oceanography* 1: 110.
- Gallardo VA, C. Espinoza, A. Fonseca y S. Musleh. (2013b) Las grandes bacterias del Sulfureto de Humboldt, *Gayana* 77(2): 136-170
- Gilmour CC, Henry E. A. (1991) Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition. *Environ. Pollut.* 71(2–4), 131–169.

- Gilmour CC, Podar M, Bullock AL, Graham AM, Brown SD, Somenahally AC, Elias DA. (2013). Mercury methylation by novel microorganisms from new environments. *Environ. Sci. Technol.* 47 (20), 11810–11820.
- Graco M, Flores G, Ledesma J, Purca S, Gutiérrez D y Girón M. (2006). Biogeochemical variability in the oxygen minimum zone of the upwelling Humboldt system off central Perú. *Extended Abstracts of the International Conference The Humboldt Current System Conference: Climate, ocean dynamics ecosystem processes and fisheries.* Lima, Peru. November 27-December 1. p. 32-33
- Graco M, Ledesma J, Flores G, Girón M. (2007) Nutrientes, oxígeno y procesos biogeoquímicos en el sistema de surgencias de la corriente de Humboldt frente a Perú. *Revista peruana de Biología.* 14(1): 117- 128.
- Graco M. (2010) Air-sea gas fluxes and processes at Eastern Boundary Upwelling and Oxygen Minimum Zones (OMZ) Systems: a zoom for the Humboldt Upwelling System off Perú. Issue 11: summer 2010. SOLAS NEWS.
- Graco M, Purca S, Dewitte B, Castro CG, Morón O, Ledesma J, Flores G, Gutiérrez D. (2017) The OMZ and nutrient features as a signature of interannual and low-frequency variability in the Peruvian upwelling system. *Biogeosciences*, 14, 4601–4617.
- Guillén O, Calienes R. (1981) Productividad y Afloramiento frente a las Aguas Costeras Peruanas. *Boletín del Instituto del Mar del Perú vol Extraordinario ICANE* :130–143

- Gutiérrez D, Mayor S, Flores L. (1999) Efecto del oxígeno disuelto sobre las comunidades macrobentónicas del margen continental peruano. VIII Congreso Latinoamericano sobre Ciencias del Mar. Trujillo, Perú, pp. 482-484.
- Gutiérrez D. (2000) Bioperturbación y macrofauna en fondos sublitorales de un área de surgencias frente a Chile central (36° 30' S): variación espacial y temporal en el periodo 1997-1999. PhD thesis, Universidad de Concepcion, Chile.
- Gutiérrez D, Aronés K, Chang F, Quipúzcoa L, Villanueva P. (2005) Impacto de la variación oceanográfica estacional e inter-anual sobre los ensamblajes de microfitoplancton, mesozooplancton, ictioplancton y macrozoobentos de dos áreas costeras del norte del Perú entre 1994 y 2002. Bol. Inst. Mar Perú (22): 3-60.
- Gutiérrez D, Quipúzcoa L, Enríquez E. (2006) Oxygen deficiency and benthic communities in the Peruvian upper continental margin. *Gayana, Suppl.*, 70:29-36.
- Gutiérrez D., Enríquez E, Purca S, Quipúzcoa L, Marquina R, Flores R, Graco M. (2008) Oxygenation episodes on the continental shelf of central Peru: Remote forcing and benthic ecosystem response. *Progress in Oceanography* (Vol. 79, Issues 2-4; 177-189).
- Gutiérrez D, Sifeddine A, Field D, Ortlieb L, Vargas G, Chavez F, Velazco F, Ferreira V, Tapia P., Salvatelli R, Boucher H, Morales M, Valdés J. Reyss, J.-L, Campusano A, Boussafir M, Mandeng-Yogo M, García M, Baumgartner T. (2009). Rapid reorganization in ocean biogeochemistry off Peru towards the end of the Little Ice Age. *Biogeosciences*, 6, 835 - 848.

- Gutiérrez D, Grados C, Graco M, Vásquez L, Velazco F, Sánchez S, Ayón P, Tam J, Morón O, Flores R, Quispe C, Pizarro L. (2014). In: IMARPE (Instituto del Mar del Perú). “50 años de Mar y Ciencia”; p.215
- Gutiérrez-Galindo E, Casas-Beltrán DA, Muñoz-Barbosa A, Macias-Zamora JV, Sergovia-Zavala JA, Orozco-Borbón MV, Daessle LW. (2007). Distribución espacial y enriquecimiento de mercurio en sedimentos superficiales de la costa noroccidental de Baja California, México. *Cienc. Mar.* 33 (4): 473-482.
- Gworek B, Bemowska-Kalabun O, Kijenska M, Wrzosek-Jakubowska J. (2016). Mercury in marine and oceanic waters—a review. *Water Air Soil Pollut.* 227:371.
- Hammerschmidt, C, Fitzgerald W. (2004). Geochemical controls on the production and distribution of methylmercury in near-shore marine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 38, 1487–1495.
- Hammerschmidt, C, Fitzgerald W. (2006) Methylmercury cycling in sediments on the continental shelf of southern New England. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70: 918–930.
- Heimbürger, L-E, Cossa D, Marty J-C, Migon C, Averty B, Dufour a, Rass J. (2010) Methyl mercury distributions in relation to the presence of nano and picophytoplankton in an oceanic water column (Ligurian Sea, North-western Mediterranean). *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 5549–5559 .
- Heimbürger L-E, Sonke JE, Cossa D, Point D, Lagane C, Laffont L, Galfond BT, Nicolaus M, Rabe B, van der Loeff MR. (2015) Shallow methylmercury

- production in the marginal sea ice zone of the central Arctic Ocean. *Scientific Reports* 5, 10318
- Helly J, Levin L. (2004) Global distribution of naturally occurring marine hypoxia on continental margins. *Deep-Sea Research I*. Vol. 51; 1159-1168.
- Henrichs SM, Farrington JW. (1984) Peru upwelling region sediments near 15°S: 1. Remineralization and accumulation of organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 29, 1-19.
- Hintelmann H. (2010) Organomercurials. Their formation and pathways in the environment. *Met ions in life sciences*, 365.
- Hollweg TA, Gilmour CC, Mason RP. (2009) Methylmercury production in sediments of Chesapeake Bay and the mid-Atlantic continental margin; 114:86–101.
- Hollweg TA, Gilmour C, Mason R.P. (2010) Mercury and methylmercury cycling in sediments of the mid-Atlantic continental shelf and slope. *Limnol. Oceanogr.* 55 (6), 2703–2722.
- Horvat M, Covelli S, Faganeli J, Logar M, Mandie V, Rajar R, Sirca A, Zagra D. (1999). Mercury in the coastal environment; a case study: The Gulf of Trieste. *Science of Total Environment*, 237–238, 43–56.
- Hudson R, Gherini S. Watras C, Porcella D. (1994) Modeling the biogeochemical cycle of mercury in lakes: the mercury cycling model (MCM) and its application to the MTL study lakes. In *Mercury Pollution: Integration and Synthesis* (eds. C.

- Watras and J. Huckabee). Lewis Publishers, Ann Arbor, MI, chapt. V.1, pp. 473–526.
- Huerta-Diaz MA, Morse JW. (1992) "Pyritization of Trace-Metals in Anoxic Marine-Sediments." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **56**(7): 2681-2702.
- IGP (Instituto Geofísico del Perú) (2014) Generación de modelos climáticos para el pronóstico de la ocurrencia del Fenómeno el Niño. Boletín técnico Vol 1 N° 2 Febrero 2014.
- IMARPE (Instituto del Mar del Perú) 2017 “Concentración de mercurio, plomo y cadmio en agua y sedimento, y su bioacumulación en *Argopecten purpuratus*; y diagnóstico ambiental en un área marino costera frente a la isla San Lorenzo”. Dirección General de Investigaciones en Acuicultura Área Funcional de Investigaciones Marino Costeras. Informe interno dentro del marco KOSMOS pp 1-9
- Kamykowski D, Zentara SJ. (1990). Hypoxia in the world ocean as recorded in the historical data set. *Deep-Sea Research* 37, 1861-1874.
- Kannan K, Falandysz J. (1998) Speciation and concentrations of mercury in certain coastal marine sediments. *Water, Air, Soil Pollut* 103;129–36.
- Kerin EJ, Gilmour CC, Roden E, Suzuki MT, Coates JD, Mason RP. (2006) Mercury methylation by dissimilatory iron-reducing bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 72, 7919–7921
- Kidd KA, Clayden M, Jardine TD. (2012) Bioaccumulation and biomagnification of mercury in food webs. In: Liu, G., Cai, Y., O'Driscoll, N. (Eds.),

- Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, NJ, pp. 453-499.
- Kim M, Han S, Gieskes J, Deheyn DD. (2011) Importance of organic matter lability for monomethylmercury production in sulfate-rich marine sediments. *Sci. Total Environ.* 409 (4), 778–784.
- Kirk JL, St. Louis VL, Hintelmann H, Lehnerr I, Else B, Poissant L. (2008) Methylated mercury species in marine waters of the Canadian high and sub Arctic. *Environ Sci Technol*; 42:8367–73.
- Kuramoto JR. (2001). Artisanal and Informal Mining in Peru. Working Paper 82, Mining, Minerals and Sustainable Development (MMSD) Project, International Institute for Environment and Development (IIED), London.
- Langer CS, Fitzgerald W, Vandal GM, Visscher PT. (2001) Biogeochemical cycling of methylmercury at Barn Island Salt Marsh, Stonington, CT, USA. *Wetlands Ecol. Manage.* 9, 295–310.
- Langston WJ. (1982). The distribution of mercury in British estuarine sediments and its availability to deposit-feeding bivalves. *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.* 62:667–684.
- Lawrence AL, Mason RP. (2001) Factors controlling the bioaccumulation of mercury and methylmercury by the estuarine amphipod *Leptocheirus plumulosus*. *Environmental Pollution*, 111(2): 217-231.

- Ledesma J, Tam J, Graco M, León V, Flores G, Morón O. (2011). Caracterización de la Zona de Mínimo Oxígeno (ZMO) frente a la costa peruana entre los 3° N y 14° S 1999-2009. *Bol. Inst. Mar Perú.* 26(1-2): 49-57 ISSN 0458-7766.
- Leopold K, Foulkes M, Worsfold P. (2010). Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters- a review. *Analytica Chimica Acta*, 663 (2), 127–138.
- Lehnherr I, St Louis VL, Hintelmann H, Kirk JL. (2011) Methylation of inorganic mercury in polar marine waters. *Nat. Geosci*, 4 (5), 298–302.
- Levin L, Gage J, Martin C, Lamont P. (2000). Macrobenthic community structure within and beneath the oxygen minimum zone, NW Arabian Sea. *Deep-Sea Res II* 47,189–226
- Levin L. (2003). Oxygen minimum zone benthos: adaptation and community response to hypoxia. *Oceanogr. Mar. Biol. Annu. Rev.* 41, 1-45
- Mason RP, Fitzgerald WF (1990). Alkylmercury species in the equatorial Pacific. *Nature* 347: 457–459.
- Mason RP, Fitzgerald WF. (1993). The distribution and biogeochemical cycling of mercury in the Equatorial Pacific Ocean. *Deep Sea Research Part I* 40:1,897–1,924
- Mason RP, Fitzgerald WF, Morel FM. (1994) The biochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochim Cosmochim Acta*;58:3191-3198.

- Mason RP, Reinfelder JR, Morel FM. (1995a) Bioaccumulation of mercury and methylmercury. *Water Air Soil Pollut*; 80:915–21
- Mason RP, Rolfhus KR, Fitzgerald WF. (1995b). Methylated and elemental mercury in the surface and deep ocean waters of the North Atlantic. *Water Air Soil Pollut.* 80, 665–677
- Mason RP, Reinfelder JR, Morel FM. (1996) Uptake, toxicity, and trophic transfer of mercury in a coastal diatom. *Environ Sci Technol* 30:1835–1845
- Mason RP, Rolfhus KR, Fitzgerald WF (1998), Mercury in the North Atlantic, *Mar. Chem.*, 61(1-2), 37-53
- Mason RP, Sullivan KA. (1999) The distribution and speciation of mercury in the south and equatorial Atlantic, *Deep Sea Res., Part II*, 46, 937– 956,
- Mason RP, Sheu GR. (2002). Role of the ocean in the global mercury cycle. *Glob. Biogeochem. Cycles* 16 (4).
- Mason RP. (2002). The bioaccumulation of mercury, methyl- mercury and other toxic elements into pelagic and benthic organisms. In: *Coastal and Estuarine Risk Assessment* (Newman MC, Roberts MH, Hale RC, eds). Boca Raton, FL:Lewis, 127–149.
- Mason, RP. (2009) Mercury emissions from natural processes and their importance in the global mercury cycle, Springer, New York, USA, chap. 7, 173–191, 2009

- Mason RP, Choi AL, Fitzgerald WF, Hammerschmidt CR, Lamborg CH, Soerensen AL, Sunderland EM. (2012) Mercury biogeochemical cycling in the ocean and policy implications. *Environmental Research* 119:101–117.
- Mazrui NM, Jonsson S, Thota S, Zhao J, Mason RP. (2016) Enhanced availability of mercury bound to dissolved organic matter for methylation in marine sediments. *Geochim. Cosmochim.*
- Mejia, J, Yang L., Sturgeon RE, Mester Z. (2010). Certification of natural isotopic abundance inorganic mercury reference material NIMS-1 for absolute isotopic composition and atomic weight. *J. Anal. At. Spectrom.* 25, 384–389.
- Meng M, Shi J, Yun Z, Zhao Z, Li H, Gu Y, Shao J, Chen B, Li X, Jiang, G. (2014). Distribution of mercury in coastal marine sediments of China: Sources and transport. *Marine pollution bulletin* 2014, 88, (1), 347-353.
- MINAM (Ministerio del ambiente). 2017, Informe sobre identificación de existencias de mercurio y compuestos de mercurio superiores a 50 toneladas, y fuentes de suministro de mercurio que generan existencias superiores a 10 toneladas por año en el Perú. Ministerio del ambiente (MINAM), informe interno. pp 1-37.
- Morel FM, Kraepiel AM, Amyot M. (1998). "The chemical cycle and bioaccumulation of mercury" *Annual Review of Ecology and Systematics* 29: 543-566.

- Monperrus M, Tessier E, Amouroux D, Leynaert A, Huonnic P, Donard O. (2007) Mercury methylation, demethylation and reduction rates in coastal and marine surface waters of the Mediterranean Sea. *Mar. Chem*, 107, 49–63.
- Montecino V, Lange C. (2009) The Humboldt Current System: Ecosystem components and processes, fisheries, and sediment studies. *Progress in Oceanography* 83(1–4, Sp. Iss. SI): 65–79.
- Neira C, Sellanes J, Levin L, Arntz W. (2001) Meiofaunal distributions on the Peru margin: relationship to oxygen and organic matter availability. *Deep-Sea Research*. 48: 2453-2472.
- Otte S, Kuenen J, Nielsen L, Paerl HW, Zopfi J, Schulz HN, Teske A, Strotmann B, Gallardo VA, Jørgensen BB. (1999). Nitrogen, carbon, and sulfur metabolism in natural *Thioploca* samples. *Applied and Environmental Microbiology* 65(7): 3148-3157.
- Parks JM, Johs A, Podar M, Bridou R, Hurt RA, Smith SD, Tomanicek SJ, Qian Y, Brown SD, Brandt CC, Palumbo AV, Smith JC, Wall JD, Elias DA, Liang L (2013) The genetic basis for bacterial mercury methylation. *Science* 339:1332–1335.
- Paulmier A, Ruiz-Pino D. (2009) Oxygen Minimum Zones (OMZs) in the modern ocean, *Prog. Oceanogr.*, 80(3–4), 113–128.
- Pennington JT, Mahoney KL, Kuwahara VS, Kolber DD, Calienes R, and Chavez, FP. (2006) Primary production in the eastern tropical Pacific: A review, *Prog. Oceanogr.*, 69, 285–317.

Pérez A. (2012) Composición bioquímica y distribución de la materia orgánica sedimentaria y sus efectos sobre la estructura comunitaria de la meiofauna en la plataforma continental frente a Callao. p.166.

Pirrone N, Cinnirella S, Feng X, Finkelman RB, Friedli HR, Leaqner J, Nason R, Mukherjee AB, Stracher GB, Streets DG, Telmer K. (2010) Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 5951-5964.

Point D, Monperrus M, Tessier E, Amouroux D, Chauvaud L, Thouzeau G, Jean F, Amice E, Grall J, Leynaert A, Clavier J, Donard O. (2007a) Biological control of trace metal and organometal benthic fluxes in a eutrophic lagoon (Thau Lagoon, Mediterranean Sea, France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 72, 457-471.

Point D, Davis WC, Alonso IG, Monperrus M, Christopher SJ, Donard, O, Becker PR, Wise SA. (2007b) Simultaneous determination of inorganic mercury, methylmercury, and total mercury concentrations in cryogenic fresh-frozen and freeze-dried biological reference materials (English). *Analytical And Bioanalytical Chemistry* 389, 787-798.

Point D, Sonke JE, Day RD, Roseneau DG, Hobson KA, Vander Pol SS, Moors AJ, Pugh RS, Donard OFX, Becker PR. (2011). Methylmercury photodegradation influenced by sea-ice cover in Arctic marine ecosystems. *Nat. Geosci.* 4, 188–194.

Quiñones RA, Gutiérrez MH, Daneri G, Gutiérrez DA, González HE, Chavez F. (2010). Pelagic carbon fluxes in the Humboldt current system, pp. 44 - 64. In:

- Liu, K.K., Atkinson, L., Quiñones, R.A., Talaue-McManus, L. (Eds.), Carbon and Nutrient Fluxes in 12 Global Continental Margins: A Global Synthesis. IGBP Series Book. Springer-Verlag, New York, p. 741
- Rice DL. (1982) The detritus nitrogen problem: New observations and perspectives from organic geochemistry. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 9: 153-162.
- Rojas de Mendiola, B. (1981) Seasonal phytoplankton distribution along the Peruvian coast. En: Richards, F. (Ed.). *Coastal Upwelling*. AGU, Washington D.C., pp: 348-356.
- Rosenberg R, Arntz W, Chuman E, Flores L, Carbajal G, Finger I, Tarazona J. (1983). Benthos biomass and oxygen deficiency in the upwelling system off Perú. *J. Mar. Res.*, 41: 263-279.
- Rowe GT (1985). Benthic production and processes off Baja California, northwest Africa and Peru: a classification of benthic subsystems in upwelling ecosystems. *Simp. Int. O Afr., Inst. Inv. Pesq., Barcelona*; 2:589-612.
- Salman V, Amann R, Girnth AC, Polerecky L, Bailey JV, Høglund S, Jessen G, Pantoja S, Schulzvoigt HN. (2011). A single-cell sequencing approach to the classification of large, vacuolated sulfur bacteria. *Systematic and Applied Microbiology* 34(4): 243-259.
- Schartup AT, Mason PR, Balcom PH, Hollweg TA, Chen CY, (2013) Methylmercury production in estuarine sediments: role of organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 47, 695–700.

- Scholz F, Hensen C, Noffke A, Rohde A, Liebetrau V, Wallmann K. (2011). Early diagenesis of redox-sensitive trace metals in the Peruvian upwelling area—response to ENSO related oxygen fluctuations in the water column. *Geochim. Cosmochim*
- Selin NE, Jacob DJ, Yantosca RM, Strode S, Jaeglé L, Sunderland EM. (2008) Global 3-D land-ocean-atmosphere model for mercury: present-day versus preindustrial cycles and anthropogenic enrichment factors for deposition. *Glob. Biogeochem. Cycles* 22, GB2011.
- Selin NE. (2009) Global biogeochemical cycling of mercury: a review. *Annual Review of Environment and Resources* 34, 43-63.
- Selman M, Greenhalgh S, Diaz R, Sugg Z. (2008) Eutrophication and hypoxia in coastal areas: A global assessment of the state of knowledge World Resource Institute Policy Note, Water Quality: Eutrophication and Hypoxia, No. 1.
- Shia R-L, Seigneur C, Pai P, Ko M, Sze ND. (1999) Global simulation of atmospheric mercury concentrations and deposition fluxes. *J. Geol. Res.* 104(D19), 23747–23760.
- Stramma L, Johnson GC, Sprintall J, Mohrholz V. (2008) Expanding Oxygen-Minimum Zones in the Tropical Oceans. *Science* 320(5876):655-658.
- Stramma L, Schmidtko S, Levin L, Johnson GC. (2010). Ocean oxygen minima expansions and their biological impacts, *Deep-Sea Res. Pt. I*, 57, 587–595.

- Sun R, Sonke JE, Liu G. (2016). Biogeochemical controls on mercury stable isotope compositions of world coal deposits: A review. *Earth-Science Reviews* 152, 1-13.
- Sunderland EM, Krabbenhoft DP, Moreau JW, Strode SA, Landing WM. (2009) Mercury sources, distribution, and bioavailability in the North Pacific Ocean: insights from data and models. *Global Biogeo. Cycles* 23, 14.
- Sunderland EM, Mason RP. (2007). Human impacts on open ocean mercury concentrations. *Glob. Biogeochem. Cycles* 21 (4).
- Szefer P. (2013). Safety assessment of seafood with respect to chemical pollutants in European Seas. *International Journal of Oceanography and Hydrobiology*, 42(1), 110–118.
- Ulloa O, Pantoja S. (2009). The oxygen minimum zone of the eastern South Pacific. *Deep-Sea Research II* 56:987-991.
- Ullrich SM, Tanton TW, Abrashitova SA. (2001) Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. *Crit Rev Environ Sci Technol*;31(3):241–93
- UNEP (2013) *Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport*. UNEP Chemicals Branch, Geneva.
- Valdés J, Román D, Guíñez M, Rivera L, Morales T, Ávila J, Cortés P. (2010) Distribution and temporal variation of trace metal enrichment in surface sediments of San Jorge Bay, Chile. *Environ. Monit. Assess.* 167, 185–197.

- Velazco F, Solís J, Delgado C, Gomero R. (2007). Características sedimentológicas del margen continental peruano entre Tumbes a San Juan (3°30'S – 15°30'S). I CONCIMAR. Lambayeque. Perú.
- Velazco F, Solís J, Delgado C, Gomero R. (2012). IMARPE Sedimentos superficiales y morfología de la plataforma y talud continental superior del Perú, entre los 3°30'S a los 15°30' S
- Weber JH. (1993) Review of possible paths for abiotic methylation of mercury(II) in the aquatic environment. *Chemosphere*, 26, 2063.
- WHO. (1990). Methylmercury. Environmental Health Criteria 101. World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, Geneva, Switzerland
- Williams PM, Weiss HV. (1973). Mercury in the marine environment: concentration in sea water and in a pelagic food chain. *J. Fish. Res. Board Can.* 30: 293-295.
- Wood JM, Kennedy FS, Rosen CG, (1868) Synthesis of methyl-mercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium. *Nature* 220, 173.
- Yáñez J, Guajardo M, Miranda C, Soto C, Mansilla HD, Flegal AR. (2013). New assessment of organic mercury formation in highly polluted sediments in the Lengua estuary, Chile. *Marine pollution bulletin* 73, 16–23.

Zhang H, Lindberg SE. (2001) Sunlight and iron (III)-induced photochemical production of dissolved gaseous mercury in freshwater. *Environ Sci Technol* 35:928–935

Zuta S, Guillén O. (1970) Oceanografía de las Aguas Costera del Perú, Departamento de Oceanografía. *Boletín del Instituto del Mar del Perú-Callao* 2:157–324

## 9. ANEXOS

**Tabla A1:** Tabla resumen de las variables de la columna de agua en superficie y fondo durante el estudio. Est: Estación, CI. (0-30m): Columna Integrada desde la superficie hasta los 30m de profundidad.

Lugar	Est.	Fecha	Salinidad		Temperatura (°C)		Oxígeno (mL/L)		Clorofila – a (µg/L)		
			Superficie	Fondo	Superficie	Fondo	Superficie	Fondo	Superficie	Fondo	CI. (0-30m)
Callao (12°S)	E0	Oct – 2015	35.03	35.05	17.85	15.80	3.51	0.05	2.75	0.48	42.73
		Dic – 2015	35.04	35.10	19.40	17.01	6.69	0.43	2.58	1.01	42.62
		Feb – 2016	35.10	35.17	21.92	18.86	4.04	0.99	0.61	1.08	31.32
		Jul – 2016	35.03	35.05	16.58	15.65	1.78	0.06	3.86	0.34	33.64
		Agos – 2016	35.00	35.02	15.84	15.08	3.56	0.14	0.41	0.77	18.86
	E2	Oct – 2015	35.05	35.04	17.38	15.55	4.16	0.04	3.34	0.15	71.25
		Dic – 2015	35.07	35.10	18.43	16.77	3.89	0.29	1.01	0.93	26.54
		Feb – 2016	35.15	35.12	21.64	16.80	4.20	0.21	0.98	0.14	28.28
		Jul – 2016	35.06	35.02	16.93	15.09	2.89	0.04	1.46	0.15	26.15
		Agos – 2016	34.99	34.99	16.40	14.73	5.39	0.05	1.51	1.99	43.14
	E5	Oct – 2015	35.08	35.03	17.60	14.77	4.41	0.08	2.96	0.03	48.60
		Dic – 2015	35.14	35.04	20.64	15.27	4.68	0.57	0.22	0.03	8.07
		Feb – 2016	35.18	35.03	23.69	15.06	6.83	0.20	0.03	0.04	6.01
		Jul – 2016	35.11	34.93	17.22	13.85	3.91	0.04	0.77	0.03	16.14
		Agos – 2016	35.37	34.91	17.91	13.20	5.14	0.04	0.21	0.01	9.49
Pisco (14°S)	E13	Dic – 2015	35.09	35.03	17.08	15.78	2.96	0.26	0.80	0.17	31.84
		Agos – 2016	34.92	34.97	15.51	14.44	5.08	0.04	0.68	0.04	21.57
	E12	Dic – 2015	35.08	35.03	17.74	15.04	4.17	0.27	2.03	0.06	39.58
		Agos – 2016	35.03	34.90	15.56	13.05	5.70	0.04	0.40	0.04	17.18
		Dic – 2015	35.11	34.91	17.89	13.05	3.65	0.05	1.73	0.04	49.40
E11	Agos – 2016	35.05	34.84	15.86	12.39	4.13	0.04	0.49	0.14	15.82	

**Tabla A2:** Características geoquímicas promedio de los sedimentos en los primeros centímetros (0-1cm y 1-2cm). Donde los valores en paréntesis indican el valor de desviación estándar (SD) y ND: no hay datos disponibles.

Lugar	Año	Mes	Estación	Prof. (m)	Nivel (cm)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	HgT (ng/g)	MeHg (ng/g)	H <sub>2</sub> S (μM)	CaCO <sub>3</sub> (%)	TFM (°C)	OFM (mL/L)	SFM
Callao	2015	Octubre	E0	27	0-1	-20.8	6.49	374.1 (21.7)	3.1 (0.0)	ND	ND	15.8	0.05	35.05
Callao	2015	Octubre	E0	27	1-2	-20.33	5.94	376.6 (21.9)	4.8 (0.3)	ND	ND	ND	ND	ND
Callao	2015	Diciembre	E0	27	0-1	-19.36	6.15	291.5 (7.4)	4.62	ND	12.06	17.01	0.43	35.1
Callao	2015	Diciembre	E0	27	1-2	-20.11	6.68	325.5 (4.6)	3.5 (0.1)	ND	ND	ND	ND	ND
Callao	2015	Diciembre	E2	94	0-1	-20.16	7.21	326.9 (40.5)	2.5 (0.0)	9.49	10.39	16.77	0.29	35.1
Callao	2015	Diciembre	E2	94	1-2	-20.22	7.3	356.7 (52.9)	2.1 (0.1)	9.64	ND	ND	ND	ND
Callao	2015	Diciembre	E5	178	0-1	-20.51	6.19	147.3 (2.4)	2.5 (0.1)	0.92	ND	15.27	0.57	35.04
Callao	2015	Diciembre	E5	178	1-2	-20.35	6.28	152.1 (8.7)	1.8 (0.1)	0.92	ND	ND	ND	ND
Pisco	2015	Diciembre	E11	300	0-1	-20.38	7.03	118.6 (15.8)	1.4 (0.0)	ND	ND	13.05	0.05	34.91
Pisco	2015	Diciembre	E11	300	1-2	-20.49	7.13	126.6 (8.5)	1.5 (0.2)	ND	ND	ND	ND	ND
Pisco	2015	Diciembre	E12	180	0-1	-20.39	7.13	168.4 (19.1)	1.7 (0.0)	ND	ND	15.04	0.27	35.03
Pisco	2015	Diciembre	E12	180	1-2	-20.51	7.52	123.2 (4.4)	2.1 (0.1)	ND	ND	ND	ND	ND
Pisco	2015	Diciembre	E13	120	0-1	-20.33	7.32	114.5 (1.8)	2.2 (0.0)	ND	ND	15.78	0.26	35.03
Pisco	2015	Diciembre	E13	120	1-2	-20.36	7.32	95.3 (6.9)	2.51 (0.2)	ND	ND	ND	ND	ND
Callao	2016	Febrero	E0	27	0-1	-20.61	8.76	332.6 (0.3)	2.7 (0.1)	0.15	17.38	18.86	0.99	35.17
Callao	2016	Febrero	E0	27	1-2	-20.65	7.32	327.2 (4.2)	3.2 (0.2)	0.15	ND	ND	ND	ND
Callao	2016	Febrero	E2	94	0-1	-20.31	7.45	464.5 (14.6)	3.9 (0.3)	0.38	15.32	16.8	0.21	35.12
Callao	2016	Febrero	E2	94	1-2	-20.46	8.29	453.5 (16.9)	3.4 (0.2)	0.46	ND	ND	ND	ND
Callao	2016	Julio	E0	27	0-1	-19.75	3.94	351.4 (20.4)	1.5 (0.1)	0.15	15.16	15.65	0.06	35.05
Callao	2016	Julio	E0	27	1-2	-19.52	5.59	328.5 (19.1)	2.2 (0.1)	0.15	ND	ND	ND	ND
Callao	2016	Julio	E2	94	0-1	-20.17	6.84	141.3 (8.2)	1.0 (0.1)	0.31	12.74	15.09	0.04	35.02
Callao	2016	Julio	E2	94	1-2	-20.01	6.89	248.9 (14.5)	1.3 (0.1)	0.31	ND	ND	ND	ND
Callao	2016	Julio	E5	178	0-1	-20.41	5.82	167.1 (9.7)	2.2 (0.0)	1.22	20.62	13.85	0.04	34.93
Callao	2016	Julio	E5	178	1-2	-20.65	6.09	206.7 (12.0)	1.9 (0.1)	1.3	ND	ND	ND	ND
Callao	2016	Agosto	E0	27	0-1	-19.02	5.2	286.7 (2.0)	ND	0.15	12.06	15.08	0.14	35.02
Callao	2016	Agosto	E0	27	1-2	-20.14	5.74	ND	ND	0.15	ND	ND	ND	ND
Callao	2016	Agosto	E2	94	0-1	-20.23	7.55	335.2 (39.2)	ND	1.07	10.08	14.73	0.05	34.99
Callao	2016	Agosto	E2	94	1-2	-20.13	7.75	ND	ND	1.38	ND	ND	ND	ND
Callao	2016	Agosto	E5	178	0-1	-20.44	5.86	224.5 (16.2)	ND	ND	9.58	13.2	0.04	34.91
Callao	2016	Agosto	E5	178	1-2	-20.59	5.53	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pisco	2016	Agosto	E11	300	0-1	-20.66	6.18	197.7 (73.1)	ND	ND	14.42	12.39	0.04	34.84
Pisco	2016	Agosto	E11	300	1-2	-20.81	6.95	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pisco	2016	Agosto	E12	180	0-1	-20.17	6.53	155.0 (8.9)	ND	ND	11.53	13.05	0.04	34.9
Pisco	2016	Agosto	E12	180	1-2	-19.88	6.3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pisco	2016	Agosto	E13	120	0-1	-20.63	8.75	106.2 (12.6)	ND	ND	17.02	14.44	0.04	34.97
Pisco	2016	Agosto	E13	120	1-2	-20.32	8.91	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

## Continuación de la Tabla A2

Lugar	Año	Mes	Estación	Prof. (m)	Nivel (cm)	Cl-a (µg/g)	Feop (µg/g)	CPE (µg/g)	CHO (mg/g)	PRT (mg/g)	C <sub>org</sub> Total (%)	N <sub>Total</sub> (%)	S <sub>Total</sub> (%)	MOT (%)
Callao	2015	Octubre	E0	27	0-1	19.18 (2.26)	82.59 (4.86)	101.77	1.68	4.31	2.89	0.38	0.67	ND
Callao	2015	Octubre	E0	27	1-2	10.61 (2.50)	41.71 (3.96)	52.32	3.32	3.19	3.06	0.42	0.62	ND
Callao	2015	Diciembre	E0	27	0-1	24.07 (2.86)	102.01 (20.93)	126.08	5.23	3.09	3.57	0.51	0.6	12.64
Callao	2015	Diciembre	E0	27	1-2	17.43 (12.86)	69.45 (57.79)	86.87	0.29	4.83	3.58	0.5	0.66	ND
Callao	2015	Diciembre	E2	94	0-1	11.60 (0.42)	58.48 (21.98)	70.07	2.38	3.15	5.74	0.68	1.47	18.6
Callao	2015	Diciembre	E2	94	1-2	15.48 (0.77)	77.13 (37.76)	92.61	2.88	3.42	5.63	0.67	1.37	ND
Callao	2015	Diciembre	E5	178	0-1	25.19 (2.92)	149.56 (20.62)	174.75	7.65	4.2	17.26	1.98	1.12	ND
Callao	2015	Diciembre	E5	178	1-2	24.95 (0.15)	126.21 (16.83)	151.16	2.04	3.76	18.24	2.07	1.34	ND
Pisco	2015	Diciembre	E11	300	0-1	23.39 (5.35)	154.15 (53.70)	177.54	3.03	3.22	13.56	1.54	1.05	ND
Pisco	2015	Diciembre	E11	300	1-2	20.29 (7.82)	136.06 (59.62)	156.36	2.69	3.93	14.95	1.7	1	ND
Pisco	2015	Diciembre	E12	180	0-1	16.26 (0.87)	135.02 (7.45)	151.29	0.8	3.22	10.45	1.25	1.06	ND
Pisco	2015	Diciembre	E12	180	1-2	15.73 (0.34)	110.29 (16.97)	126.03	4.83	3.49	9.69	1.17	1.03	ND
Pisco	2015	Diciembre	E13	120	0-1	15.37 (5.25)	117.94 (55.82)	133.31	0.43	3.32	7.17	0.89	0.94	ND
Pisco	2015	Diciembre	E13	120	1-2	14.73 (0.41)	80.11 (12.70)	94.84	0.26	3.27	7.39	0.94	1.03	ND
Callao	2016	Febrero	E0	27	0-1	22.96 (15.92)	108.46 (61.43)	131.42	0.26	3.42	3.03	0.41	0.77	9.96
Callao	2016	Febrero	E0	27	1-2	12.45 (4.72)	56.96 (24.03)	69.41	0.61	3.2	2.99	0.41	0.81	ND
Callao	2016	Febrero	E2	94	0-1	12.00 (4.43)	98.53 (43.25)	110.53	0.13	2.92	5.09	0.64	1.17	13.58
Callao	2016	Febrero	E2	94	1-2	5.93 (0.33)	34.06 (1.12)	39.99	0.56	4.09	4.61	0.57	1.22	ND
Callao	2016	Julio	E0	27	0-1	30.58 (4.77)	130.15 (10.13)	160.73	0.56	3.88	6.48	1.06	0.59	9.62
Callao	2016	Julio	E0	27	1-2	12.55 (0.40)	59.03 (8.45)	71.57	1.19	3.15	3.95	0.58	0.54	ND
Callao	2016	Julio	E2	94	0-1	8.04 (2.74)	64.35 (29.06)	72.38	1.19	3.29	6.67	0.79	0.79	15.09
Callao	2016	Julio	E2	94	1-2	10.57 (5.40)	68.13 (41.02)	78.69	0.05	3.13	6.41	0.78	1.06	ND
Callao	2016	Julio	E5	178	0-1	14.87 (1.43)	128.49 (20.35)	143.36	1.18	3.46	15.71	1.89	1.05	29.28
Callao	2016	Julio	E5	178	1-2	17.30 (0.11)	138.53 (0.11)	155.83	2.39	3.22	15.12	1.8	1.07	ND
Callao	2016	Agosto	E0	27	0-1	15.88 (2.74)	57.31 (7.11)	73.19	ND	ND	7.57	1.24	1.02	9.43
Callao	2016	Agosto	E0	27	1-2	8.65 (1.61)	46.85 (16.21)	55.5	ND	ND	5.63	0.85	0.94	ND
Callao	2016	Agosto	E2	94	0-1	9.19 (0.57)	52.31 (7.45)	61.5	ND	ND	5.45	0.68	1.19	12.8
Callao	2016	Agosto	E2	94	1-2	7.40 (0.08)	34.42 (0.11)	41.81	ND	ND	5.96	0.74	1.3	ND
Callao	2016	Agosto	E5	178	0-1	17.09 (1.73)	105.16 (2.86)	122.25	ND	ND	16.33	1.94	1.11	28.82
Callao	2016	Agosto	E5	178	1-2	15.80 (2.23)	99.27 (10.03)	115.06	ND	ND	15.79	1.81	1.16	ND
Pisco	2016	Agosto	E11	300	0-1	23.55 (0.01)	162.14 (55.04)	185.69	ND	ND	13.07	1.56	0.92	22.94
Pisco	2016	Agosto	E11	300	1-2	15.76 (1.23)	128.60 (9.19)	144.36	ND	ND	15.34	1.85	1.05	ND
Pisco	2016	Agosto	E12	180	0-1	18.78 (0.04)	123.51 (11.74)	142.29	ND	ND	10.89	1.45	1.31	21.33
Pisco	2016	Agosto	E12	180	1-2	16.87 (2.07)	112.64 (6.53)	129.51	ND	ND	10.15	1.3	1.23	ND
Pisco	2016	Agosto	E13	120	0-1	10.21 (0.53)	77.33 (0.47)	87.54	ND	ND	8.61	1.11	0.88	20
Pisco	2016	Agosto	E13	120	1-2	7.09 (0.83)	41.34 (8.79)	48.42	ND	ND	8.7	1.15	0.97	ND

**Tabla A3.** Análisis de correlación Spearman, se marcan en rojo los valores significativos,  $p < 0.05$ , a un nivel de significancia ( $\alpha = 0.05$ ) de las variables geoquímica (considerando los dos centímetros superficiales).

	DC	Prof	HgT'	Cl-a	Feop	Cl-a:Feop	CPE	CHO'	PRT'	Corg Total'	N total'	Stotal	C/N	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$	MeHg	%MeHg'	HgT/Corg Total''	MeHg/Corg Total'	
DC	1.00																			
Prof	0.86	1.00																		
HgT'	-0.45	-0.68	1.00																	
Cl-a	0.25	0.26	-0.17	1.00																
Feop	0.59	0.67	-0.50	0.79	1.00															
Cl-a:Feop	-0.66	-0.75	0.51	0.08	-0.50	1.00														
CPE	0.55	0.62	-0.46	0.83	0.99	-0.43	1.00													
CHO'	0.33	0.29	-0.19	0.35	0.28	0.12	0.25	1.00												
PRT'	0.15	0.15	-0.12	0.43	0.27	0.11	0.28	0.08	1.00											
Corg Total'	0.86	0.84	-0.69	0.34	0.64	-0.59	0.62	0.26	0.20	1.00										
N total'	0.83	0.81	-0.65	0.37	0.65	-0.56	0.63	0.28	0.19	0.99	1.00									
Stotal	0.64	0.47	-0.06	-0.11	0.05	-0.28	0.03	0.06	-0.02	0.43	0.39	1.00								
C/N	0.86	0.71	-0.44	0.17	0.47	-0.51	0.43	0.38	0.14	0.67	0.60	0.58	1.00							
$\delta^{13}C$	-0.40	-0.44	0.20	-0.16	-0.38	0.41	-0.34	-0.12	-0.39	-0.29	-0.26	0.00	-0.43	1.00						
$\delta^{15}N$	-0.10	0.09	-0.08	-0.43	-0.27	-0.18	-0.29	-0.34	0.00	-0.25	-0.32	0.22	0.09	-0.24	1.00					
MeHg	-0.55	-0.59	0.54	-0.16	-0.48	0.49	-0.47	-0.08	-0.10	-0.66	-0.67	-0.20	-0.58	-0.03	0.15	1.00				
%MeHg'	0.24	0.44	-0.62	0.26	0.38	-0.19	0.33	0.32	0.11	0.36	0.32	-0.04	0.16	-0.30	0.07	0.22	1.00			
HgT/Corg Total''	-0.75	-0.82	0.85	-0.31	-0.65	0.54	-0.62	-0.31	-0.20	-0.94	-0.92	-0.34	-0.64	0.20	0.11	0.67	-0.44	1.00		
MeHg/Corg Total'	-0.86	-0.84	0.67	-0.27	-0.68	0.66	-0.65	-0.19	-0.21	-0.94	-0.94	-0.44	-0.79	0.16	0.15	0.84	-0.13	0.91	1.00	

**Tabla A4.** Matriz de abundancias promedios del Macrobentos (ind.m<sup>-2</sup>)

TAXA	ABREVIATURA	OCTE0	DICE0	DICE2	DICE5	DICE13	DICE12	DICE11	FEBE0	FEBE2	JULE0	JULE2	JULE5	AGOSE0	AGOSE2	AGOSE5	AGOSE13	AGOSE12	AGOSE11
<b>POLYCHAETA</b>																			
Magelona phyllisae	Mph	10	0	1040	10	46	0	0	93	500	7	80	50	380	980	470	124	0	20
Tharyx sp.	Tha	0	40	0	10	72	0	0	87	0	27	0	0	310	0	0	65	0	98
Cossura chilensis	Coch	0	0	0	0	0	0	13	0	0	0	0	0	0	0	20	0	0	0
Chaetopterus sp.	Chae	0	0	10	0	0	0	13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Leitoscoloplos chilensis	Leich	50	390	0	0	0	0	0	587	7	0	0	0	5170	7	0	0	0	0
Lumbrineris sp	Lumbsp	0	0	0	0	0	0	0	0	0	13	0	0	0	0	0	0	0	0
Paraprionospio pinnata	Ppin	600	9980	3800	380	6721	624	0	6420	5807	233	500	260	11550	4367	2730	267	20	7
Scolelepis sp.	Scosp	0	0	20	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nephtys ferruginea	Nepf	50	50	140	10	0	0	0	120	233	0	0	0	0	167	160	13	0	0
Sigambra bassi	Sigb	30	30	10	0	0	0	0	60	40	0	10	0	190	20	10	13	0	0
Pettibenia dibranchiata	Pettid	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	312
Diopatra chilensis	Dioch	20	40	0	0	0	0	0	0	0	40	0	0	0	0	0	0	0	0
Hermondura fauveli	Herfau	0	0	50	0	0	0	0	140	13	0	10	0	0	7	0	0	0	0
Nereis sp.	Nersp	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Sabellidae	Sabell	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Spiophanes bombyx	Spiobom	0	0	0	0	0	0	0	0	13	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>MOLLUSCA</b>																			
Agriopoma catharium	Agriope	1310	3200	0	0	0	0	0	1920	0	5760	0	0	5520	20	0	0	0	0
Naticidae	Natic	0	0	0	0	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nasarius sp	Nasasp	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	10	7	0	0	0	0
Nasarius dentifer	Nasaden	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>CRUSTACEA</b>																			
Ampelisca araucana	Amparau	50	190	70	0	533	0	0	287	233	53	300	0	340	480	0	91	0	0
Decapoda	Decap	10	0	10	0	0	0	0	40	27	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Gammaridae	Gamm	0	0	0	0	0	0	0	127	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>OTROS</b>																			
Phoronidae	Phoro	0	0	0	0	0	0	0	40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Anthozoa	Anth	40	10	0	0	0	0	0	40	0	20	0	0	10	0	0	0	0	0
Nemertea I	NemI	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0	0
Nemertea II	NemII	0	0	0	0	0	0	13	20	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nemertea III	NemIII	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	20	0	0	0	0
Oligochaeta	Olig	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	546
<b>NEMATODA</b>																			
Nematoda	Nemat	80	450	2640	1520	2171	585	676	0	0	27	180	60	4440	2127	11150	800	247	6019

**Tabla A5. Matriz de biomاسas promedio del Macrobentos (g.m<sup>-2</sup>)**

TAXA	ABREVIATURA	OCTE0	DICE0	DICE2	DICE5	DICE13	DICE12	DICE11	FEBE0	FEBE2	JULE0	JULE2	JULE5	AGOSE0	AGOSE2	AGOSE5	AGOSE13	AGOSE12	AGOSE11
<b>POLYCHAETA</b>																			
Magelona phyllisae	Mph	0.0010	0.0000	0.3140	0.0010	0.0091	0.0000	0.0000	0.0180	0.1573	0.0007	0.0120	0.0020	0.1610	0.3633	0.0360	0.0163	0.0000	0.0020
Tharyx sp.	Tha	0.0000	0.0220	0.0000	0.0050	0.0852	0.0000	0.0000	0.0793	0.0000	0.0113	0.0000	0.0000	0.0980	0.0000	0.0000	0.0663	0.0000	0.0202
Cossura chilensis	Coch	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0013	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0020	0.0000	0.0000	0.0000
Chaetopterus sp.	Chae	0.0000	0.0000	0.0050	0.0000	0.0000	0.0000	0.0039	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Leitoscoloplos chilensis	Leich	0.0350	0.3810	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.1607	0.0073	0.0000	0.0000	0.0000	15.4920	0.0007	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Lumbrineris sp	Lumbsp	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0220	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Paraprionospio pinnata	Ppin	0.8600	26.6360	9.2430	0.6740	20.3756	0.6468	0.0000	4.3653	16.6520	0.0347	0.8610	0.5460	20.5710	12.8060	6.7430	0.4238	0.0221	0.0020
Scolecipis sp.	Scosp	0.0000	0.0000	0.0120	0.0000	0.0026	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Nephtys ferruginea	Nepf	0.0670	0.3850	0.3560	0.0050	0.0000	0.0000	0.0000	1.3207	1.6827	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	2.1573	0.8910	0.0085	0.0000	0.0000
Sigambra bassi	Sigb	0.0330	0.0230	0.0050	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0673	0.1087	0.0000	0.0090	0.0000	0.0990	0.0800	0.0010	0.0013	0.0000	0.0000
Pettibenia dibranchiata	Petid	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.5016
Diopatra chilensis	Dioch	0.0060	0.3420	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.7580	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Hermodura fauveli	Herfau	0.0000	0.0000	0.4110	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1033	0.7547	0.0000	0.0320	0.0000	0.0000	0.0040	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Nereis sp.	Nersp	0.0000	0.1540	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Sabellidae	Sabell	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0047	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Spiophanes bombyx	Spiobom	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0147	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>MOLLUSCA</b>																			
Agriopoma catharium	Agriopc	2.0110	13.0010	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	94.9500	0.0000	166.9047	0.0000	0.0000	382.6400	0.0340	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Naticidae	Natic	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0533	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Nasarius sp	Nasasp	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0960	0.0000	0.4960	0.0460	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Nasarius dentifer	Nasaden	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0560	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>CRUSTACEA</b>																			
Ampelisca araucana	Amparau	0.0370	0.0890	0.1250	0.0000	1.2292	0.0000	0.0000	0.2520	0.4675	0.0080	0.3290	0.0000	0.2450	0.9233	0.0000	0.0397	0.0000	0.0000
Decapoda	Decap	0.0350	0.0000	0.0380	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1327	0.1107	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Gammaridae	Gamm	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2080	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
<b>OTROS</b>																			
Phoronidae	Phoro	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0133	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Anthozoa	Anth	0.0410	0.0090	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0373	0.0000	0.0500	0.0000	0.0000	0.0010	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Nemertea I	NemI	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0080	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Nemertea II	NemII	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0013	0.0353	0.0327	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Nemertea III	NemIII	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1500	1.7293	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Oligochaeta	Olig	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0845
<b>NEMATODA</b>																			
Nematoda	Nemat	0.0040	0.0030	0.4760	0.1600	0.3283	0.0371	0.0585	0.0000	0.0000	0.0007	0.0130	0.0020	0.0880	0.1233	0.0020	0.0345	0.0150	0.4414
<b>THIOPLOCA</b>																			
Thioploca spp.	Thiop	5.6050	12.8800	34.6400	0.0000	179.5664	0.0065	0.0000	1.9967	113.8347	1285.3167	105.9080	4.8850	114.0020	56.5433	0.3730	19.6593	0.0000	0.0630

**Tabla A6.** Análisis de correlación Spearman, se marcan en rojo los valores significativos,  $p < 0.05$ , a un nivel de significancia ( $\alpha = 0.05$ ) de las variables geoquímicas y biológicas (considerando el primer centímetro superficial).

	HgT <sup>+</sup>	Feop	Cl-a:Feop	CPE	CHO	PRT	Corg total	Ntotal	S total	MeHg	%MeHg'	S	N	B	d	J'	H'	Lambda	POLY	MOLUS	CRUST	OTROS	TOTAL_MACRO	NEMAT	THIOP	
HgT <sup>+</sup>	1.00																									
Feop	-0.31	1.00																								
Cl-a:Feop	0.49	-0.28	1.00																							
CPE	-0.28	0.99	-0.20	1.00																						
CHO	-0.34	0.13	0.36	0.12	1.00																					
PRT	-0.03	0.27	0.17	0.31	0.10	1.00																				
Corg total	-0.66	0.56	-0.41	0.54	0.27	0.15	1.00																			
Ntotal	-0.57	0.58	-0.34	0.57	0.26	0.20	0.99	1.00																		
S total	-0.06	-0.08	-0.28	-0.13	0.07	-0.40	0.36	0.34	1.00																	
MeHg	0.59	-0.41	0.38	-0.42	-0.02	-0.21	-0.64	-0.64	0.01	1.00																
%MeHg'	-0.52	0.45	-0.23	0.41	0.27	-0.03	0.45	0.37	0.20	0.22	1.00															
S	0.68	-0.68	0.60	-0.63	-0.22	-0.11	-0.83	-0.79	-0.30	0.70	-0.37	1.00														
N	0.56	-0.46	0.56	-0.39	-0.41	-0.29	-0.65	-0.60	-0.32	0.62	-0.09	0.78	1.00													
B	0.57	-0.48	0.59	-0.41	-0.43	-0.04	-0.62	-0.56	-0.31	0.44	-0.30	0.75	0.94	1.00												
d	0.70	-0.58	0.58	-0.53	-0.14	-0.06	-0.83	-0.80	-0.30	0.63	-0.46	0.96	0.63	0.59	1.00											
J'	-0.42	0.00	-0.31	0.01	0.20	-0.06	0.28	0.23	-0.05	-0.26	-0.12	-0.26	-0.53	-0.64	-0.14	1.00										
H'	0.04	-0.47	0.29	-0.44	0.11	-0.01	-0.34	-0.37	-0.37	0.27	-0.24	0.58	0.25	0.12	0.62	0.71	1.00									
Lambda	0.11	0.38	-0.21	0.36	-0.25	0.11	0.17	0.21	0.32	-0.05	0.22	-0.42	-0.11	0.04	-0.47	-0.82	-0.96	1.00								
POLY	0.42	-0.60	0.40	-0.56	-0.27	-0.40	-0.61	-0.61	-0.13	0.75	0.10	0.73	0.89	0.79	0.58	-0.34	0.35	-0.20	1.00							
MOLUS	0.53	-0.37	0.72	-0.29	-0.05	0.24	-0.62	-0.54	-0.62	0.16	-0.47	0.69	0.63	0.71	0.63	-0.21	0.34	-0.22	0.42	1.00						
CRUST	0.22	-0.69	0.24	-0.65	-0.49	-0.25	-0.70	-0.71	-0.22	0.32	-0.15	0.75	0.73	0.71	0.61	-0.27	0.43	-0.30	0.76	0.49	1.00					
OTROS	0.57	-0.01	0.55	0.06	-0.17	0.22	-0.46	-0.37	-0.42	0.30	-0.34	0.60	0.45	0.32	0.66	0.17	0.52	-0.43	0.28	0.61	0.24	1.00				
TOTAL	0.56	-0.46	0.56	-0.39	-0.41	-0.29	-0.65	-0.60	-0.32	0.62	-0.09	0.78	1.00	0.94	0.63	-0.53	0.25	-0.11	0.89	0.63	0.73	0.45	1.00			
Nematodes	-0.41	-0.19	0.16	-0.20	0.68	-0.15	0.46	0.43	0.36	-0.24	0.36	-0.16	-0.12	-0.18	-0.21	0.30	0.23	-0.35	0.05	-0.30	-0.11	-0.22	-0.12	1.00		
Thioploca	0.45	-0.25	0.34	-0.20	-0.02	-0.29	-0.32	-0.27	-0.19	-0.21	-0.62	0.45	0.31	0.30	0.50	0.09	0.37	-0.43	0.09	0.48	0.20	0.51	0.31	-0.09	1.00	