

Análisis de fuentes y toxicidad equivalente de sedimentos contaminados con PAHs en el estuario de Bahía Blanca, Argentina

Sources analysis and equivalent toxicity assessment of PAHs impacted sediments in Bahia Blanca Estuary, Argentina

Andrés H. Arias^{1,4}, Jorge E. Marcovecchio^{1,2,3},
Rubén H. Freije⁴, Guadalupe Ponce-Velez⁵
y Alfonso Vázquez Botello⁵

¹ Instituto Argentino de Oceanografía, CCT, CONICET, Bahía Blanca, C.C. No. 804 Rep. Argentina.

² Universidad Tecnológica Nacional (UTN)-FRBB, Bahía Blanca, Argentina

³ Universidad FASTA, Mar del Plata, Argentina

⁴ Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina

⁵ Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM - CONACYT, México D.F. México
e-mail: aharias@criba.edu.ar

Arias H. A., J. E. Marcovecchio., R. H. Freije., G. Ponce-Velez. y A. Vázquez-Botello. 2010. Análisis de fuentes y toxicidad equivalente de sedimentos contaminados con PAHs en el estuario de Bahía Blanca, Argentina. *Hidrobiológica* 20 (1): 41-56.

RESUMEN

Se presenta un estudio exhaustivo de sedimentos del estuario de Bahía Blanca (Argentina) para determinar su impacto por Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs). Los sedimentos fueron procesados siguiendo protocolos de la *Environmental Protection Agency* (EPA, USA) y analizados por Cromatografía Gaseosa-Espectrometría de Masas, hallándose un rango de concentraciones total, desde 103 a más de 2,000 ng.g⁻¹ p.s. (p.s.= peso seco; Total PAHs = sumatoria de 17 PAHs), una concentración media de 527 ± 114 ng.g⁻¹ y una mediana de 507 ng.g⁻¹. Se demostró la existencia de un nivel dinámico de contaminación por PAHs, definido por valores bajos a moderados que incluyeron zonas puntuales con altos niveles. El análisis de origen mediante el uso de índices moleculares determinó un predominio de deposiciones pirolíticas sobre las de origen petrogénico, siendo dominantes las emisiones provenientes de la quema de biomasa durante los meses más cálidos. La calidad ecotoxicológica de los sedimentos se abordó utilizando el enfoque de niveles guía, hallándose para la mayoría de los sitios muestreados una predicción de efectos adversos infrecuentes sobre la biota adyacente, con sitios puntuales para los cuales se predijo la aparición frecuente de efectos.

Utilizando el concepto de equivalentes de Benzo-a-pireno se calculó su carga total, la cual se halló en ocasiones por sobre los valores indicados en diversas regulaciones internacionales. Finalmente se evaluó la dosis carcinogénica aportada por los 7 PAHs carcinogénicos y su perfil de concentraciones se contrastó estadísticamente con otros sitios costeros del mundo utilizando análisis de grupos jerarquizados.

Palabras clave: Sedimentos, estuario de Bahía Blanca, índices moleculares, niveles guía, PAHs carcinogénicos.

ABSTRACT

This paper presents a comprehensive survey of PAHs in coastal sediments of Bahía Blanca, Argentina and provides useful information of their levels of concentration, sources, ecotoxicological assessment and carcinogenic PAHs profile of local emissions. Sediments were analyzed following Environmental Protection Agency (EPA, USA) protocols by means of Gas Chromatography-Mass Spectrometry, showing total concentrations of PAHs in a range from 103 to more than 2,000 ng.g⁻¹ (mean: 527 ± 114 ng.g⁻¹; median: 507 ng.g⁻¹). A dynamic state of PAHs pollution was demonstrated for the area which was defined by widespread low to moderate levels, but including punctual zones with high pollution processes. Molecular ratios calculations determined a generalized overimposition of pyrolytic PAHs over the petrogenic input. The pyrolytic pattern moved to a biomass burning origin during summer, the period of highest recorded fires. In addition, the ecotoxicological guidelines approach for PAHs chemical concentrations in sediment defined a rare occurrence of biological effects for the majority of sampled sites; however, frequent effects were expected for punctual locations. Further, Total Benzo-a-pyrene equivalents from several sampling stations were found to be above international regulations. Finally, the PAHs carcinogenic dose was calculated using the BaP equivalent factors approach and compared with other worldwide coastal studies by means of Hierarchical Cluster Analysis.

Key words: Sediments, Bahía Blanca estuary, molecular ratios, guidelines, carcinogenic PAHs.

INTRODUCCION

Durante el transcurso del siglo XX se produjeron innumerables cambios en el ritmo de crecimiento y producción de la civilización humana. El desarrollo de la agricultura intensiva, la concentración a gran escala de las zonas urbanas y la creciente industrialización han contribuido a la contaminación global de los ecosistemas marinos. Las principales sustancias introducidas por la actividad del hombre incluyen compuestos organoclorados, productos derivados del petróleo y metales pesados (Tatsukawa *et al.*, 1990; Fu *et al.*, 2003). Muchos de estos compuestos son liberados y depositados en forma permanente a pesar de su reconocida toxicidad (Richardson *et al.*, 1995) y por esto comúnmente los dos primeros grupos de ellos son incluidos dentro de la categoría de compuestos orgánicos persistentes (COPs).

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs, del inglés, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) son constituyentes naturales del petróleo crudo, conformando una fracción de hasta el 20% del total de hidrocarburos y siendo entre todos los hidrocarburos, el grupo potencialmente más tóxico (Neff, 1985; Eisler, 2000). También resultan de los procesos de combustión incompleta a alta temperatura de diversos tipos de materia orgánica (Grice *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2007; Luo *et al.*, 2008; Bai *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2008). Estos compuestos son una clase única de contaminantes orgánicos persistentes (COPs) constituidos por cientos de sustancias individuales que contienen dos o más anillos fusionados formados por átomos de carbono e hidrógeno. Pueden ser originados naturalmente mediante gradientes térmicos de baja temperatura y alta presión; por esto constituyen una fracción significativa del petróleo. Una gran porcentaje de su generación reside en la combustión de madera y petróleo: la mayoría de

la emisiones ambientales de PAHs son generadas a partir de procesos industriales y domésticos (WHO, 1998). Mayormente se presentan como mezclas complejas en los ambientes y sólo un grupo particular reviste importancia ecotoxicológica debido a su comprobada actividad mutagénica y carcinogénica (Aouadene *et al.* 2008; Smith 2008; Jacob 2008; Desler *et al.* 2009). Estos compuestos poseen de 2 a 6 anillos fusionados en su estructura y pesos moleculares de 128 a 278 g/mol. Los valores de solubilidad varían desde altamente insolubles (ej., Benzo-ghi-perileno: 0.003 mg/L) a débilmente solubles (ej., Naftaleno: 31 mg/L), mostrando un rango logarítmico de coeficientes de partición octanol-agua de 3,37-6,75 (moderada a altamente lipofílicos; Latimer & Zeng, 2003). Como consecuencia, se encuentran frecuentemente acumulados en suelos y presentan fenómenos de bioacumulación en organismos (Lyytikainen *et al.*, 2007; Morales-Caselles *et al.*, 2008; Hellou *et al.*, 2009).

Durante la década de los 80, la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC) presentó una lista de 6 PAHs con sus respectivos efectos carcinogénicos. Por este motivo se los incluyó en el Grupo 2 de carcinógenos, es decir, compuestos con suficiente experimentación en animales o suficiente documentación epidemiológica humana (IARC, 1983). En los años 90, esta lista se extendió incluyendo al Criseno y al mismo tiempo se desarrolló el concepto de equivalencias en potencial carcinogénico eligiendo como referente al Benzo-a-Pireno (BaP; USEPA, 1993).

Numerosos investigadores alrededor del mundo han abordado la problemática de la contaminación costera por PAHs (Lipiatou & Saliot 1991; Kucklick *et al.*, 1997; Yunker *et al.*, 1999, 2001 & 2002; Magi *et al.*, 2002; Ponce-Velez *et al.*, 2006). Sin embargo, sólo unos pocos autores abordan el aspecto ecotoxi-

cológico acerca de la presencia de estos contaminantes en los sedimentos, ya sea a partir de ensayos de toxicidad o de la aplicación de niveles guía y toxicidad equivalente derivados de estos ensayos (Smith *et al.*, 1998; Sole *et al.*, 2000; Maskouli & Hu, 2009). Existe un interés sostenido en la comunidad científica acerca del comportamiento y destino de los PAHs en el medioambiente, en particular en sistemas costeros antropizados e industrializados. En forma global se observa una tendencia creciente en el número de publicaciones sobre el tema en revistas científicas indexadas de los últimos 5 años. Los máximos volúmenes de información relacionada a PAHs se hallan en los países asiáticos en plena expansión industrial: Japón, Corea de Sur, China, Tailandia, seguidos por Canadá, India, USA, Austria y Australia (www.sciencedirect.com); sin embargo, para Sudamérica y en particular para los más de 6000 Km. de costas marítimas argentinas, se registra un escaso número de trabajos (Cataldo *et al.*, 2001; Commendatore *et al.*, 2004; Rehwagen *et al.*, 2005; Colombo *et al.*, 2005, 2006).

Considerando la presión antrópica sobre los ecosistemas en el contexto geográfico de las costas argentinas, se postula que en el Estuario de Bahía Blanca dicha presión es suficiente para generar un estado dinámico de contaminación. En este trabajo, esta condición del ambiente es analizada enfocándose sobre los sedimentos superficiales y caracterizándolos de acuerdo a sus niveles, tipo de fuentes de emisión y potencial de ecotoxicidad.

Comúnmente se utilizan los índices moleculares de PAHs para determinar las potenciales fuentes, clasificar muestras por sitio y estimar la importancia de los PAHs derivados del petróleo y/o de procesos de combustión (Lipiatou & Salot, 1991; Budzinsky *et al.*, 1997; Yunker *et al.*, 1999, 2001). El índice tradicionalmente utilizado para caracterizar ingresos provenientes de procesos de combustión es un incremento en la proporción de los isómeros de PAHs menos estables (cinéticamente originados) en relación a los isómeros termodinámicamente estables. En otro orden, se puede aplicar un enfoque ecotoxicológico a los niveles de PAHs hallados en sedimentos mediante su evaluación en el contexto de *umbrales biológicos* o niveles guía para sedimentos. Así, por ejemplo, los llamados "rango de efectos bajos" (ERL) y "rango de efectos medios" (ERM; Long *et al.*, 1995) han sido utilizados (Miles y Delfino, 1999; Mai *et al.*, 2002; Qiao *et al.*, 2006) en la evaluación y clasificación de sedimentos acuáticos debido a que pueden ser bien extrapolados con relativa independencia de las características del sitio. Estos fueron desarrollados como guías no regulatorias (informales) y corresponden al 10^{mo} y 50^{vo} percentil respectivamente de un grupo de sedimentos asociados a efectos adversos sobre organismos biológicos (ensayos de toxicidad), e intentan definir concentraciones químicas para las cuales los efectos agudos sobre los sistemas biológicos son raros (debajo de ERL), ocasionales (entre ERL y ERM) y frecuen-

tes (niveles por sobre ERM). Por último, para la estimación del potencial carcinogénico atribuible a PAHs es posible derivar un factor de equivalencia respecto al Benzo-a-pireno, llamado *Factor Equivalente de Toxicidad* (Nisbet *et al.*, 1992; Larsen *et al.*, 1998) para cada compuesto y estimar el potencial tóxico de un sedimento contrastando los resultados con los correspondientes niveles guía.

Considerando los enfoques citados, se establecieron los siguientes objetivos de este estudio: (1) caracterizar diferentes zonas de exposición según los niveles de carga sedimentaria de PAHs; (2) identificar las principales fuentes antropogénicas de emisión (petrogénicas, pirolíticas); (3) analizar la información en torno a niveles guía vinculantes a la matriz biológica; (4) establecer el potencial carcinogénico de los sedimentos utilizando el enfoque de equivalentes de Benzo-a-Pireno (Nisbet & Lagoy, 1992; Larsen & Larsen, 1998); y, (5) comparar el perfil de PAHs acumulados en los sedimentos con otros sitios costeros alrededor del mundo utilizando herramientas estadísticas de reconocimiento de patrones.

Los resultados de este trabajo permitirán caracterizar adecuadamente la calidad de los sedimentos estuarinos de uno de los sistemas más antropizados y económicamente relevantes de las costas argentinas, utilizando criterios de calidad actualizados e internacionalmente en vigencia. Así mismo, este trabajo logra completar una serie de estudios sobre COPs desarrollados desde mediados de la década del 2000, los cuales en conjunto comienzan a cubrir una carencia de más de 20 años de información para el área de estudio y se suman a los escasos trabajos del género desarrollados sobre las costas argentinas, sentando las bases para futuras investigaciones.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio. El estuario de Bahía Blanca, en Argentina está ubicado entre los 38°45' y 39°25' de Latitud S y los 61°45' y 62°25' de Longitud O, en el litoral sudoccidental de la Provincia de Buenos Aires. Tiene forma de embudo y su sección transversal decrece exponencialmente desde la boca hacia su cabecera. La bahía ocupa un área aproximada de 800 km², y en marea alta, la superficie cubierta es del orden de los 2,000 km², incluyendo una superficie del intermareal próxima a los 1,200 km² (Piccolo *et al.*, 2008). El área es intensamente utilizada por el hombre; se trata de un sistema que incluye en su seno núcleos urbanos (Bahía Blanca, Punta Alta, Ing. White, General Cerri), industriales (zona adyacente a los puertos Ing. White y Galván) y grandes puertos (Ing. White, Galván, Rosales, Belgrano), coexistiendo con actividades económicas (pesca) y recreativas. Los núcleos urbanos ascienden a más de 350,000 habitantes; estos vierten sus efluentes municipales directamente al estuario con distintos grados de tratamiento previo.

La fuerte presencia antrópica -urbana e industrial- determina un riesgo de exposición a contaminantes constante y creciente. Desde los años 70, existen registros científicos de estos impactos (Pucci *et al.*, 1980; Sericano *et al.*, 1984; Villa *et al.*, 1987; Marcovecchio *et al.*, 1988, 1991 y 2005, Ferrer *et al.*, 2006) aunque ninguno de ellos enfocado a la contaminación por PAHs. Durante los años 80, el crecimiento del núcleo industrial adyacente a la costa determinó un nuevo factor de riesgo a la contaminación costera por COPs. Actualmente existen 136 Ha de Parque industrial que alojan 42 empresas cercanas a un complejo petroquímico (producción de gases especiales, reciclado de polietileno y PVC, industrias químicas, naval, maderera, del aluminio, materiales de construcción, instalaciones eléctricas, metalurgias, fábrica de acumuladores y emulsiones asfálticas). Anualmente se producen en esta zona 620,000 Ton de Butano, 220,000 Ton de gasolina natural y 540,000 Ton de Etano, polietilenos de diferente densidad (606,000 Ton/año), amoníaco (2,000 Ton/día) y urea (3,250 Ton/día).

Muestreo. Un total de 20 muestras de sedimentos superficiales se captaron en sucesivas campañas de muestreo de frecuencia aproximada bimensual, realizadas sobre el Canal Principal de Navegación del estuario, desde mayo de 2005 hasta febrero de 2006. Se fijaron cuatro estaciones de muestreo: 1) zona de acceso del puerto Nacional de Ingeniero White (S1); 2) zona de acceso al puerto Nacional Galván (S2); 3) desembocadura del Arroyo Maldonado (S4); 4) zona próxima a Puerto Cuatros (S5); y 5) canales internos de la zona rural de Villarino Viejo (S6), indicadas en la Fig. 1. La posición de las estaciones se fijó utilizando un GPS Garmín de 12 canales y las muestras fueron obtenidas a bordo de la lancha oceanográfica "Buen Día Señor" (Instituto Argentino de Oceanografía -IADO-, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas -CONICET-); estas se

encuentran listadas en la Tabla 1. El total de las muestras fue analizada para determinar el contenido de 17 PAHs, granulometría, % humedad, % carbono orgánico. Las muestras fueron tomadas mediante un muestreador tipo sacabocados y rastra de fondo, de esta manera se obtuvieron las capas superficiales del lecho sedimentario del estuario. El sedimento se colectó en frascos de vidrio prelavados con detergentes y solventes orgánicos. Las muestras fueron conservadas en congelador (-18 ° C) hasta el momento de su análisis.

Análisis de PAHs. Las muestras se procesaron según protocolos estandarizados: EPA 3540C y IOC N° 20 (UNEP, 1992) y se analizaron por cromatografía gaseosa capilar y espectrometría de masas (GC Hewlett-Packard 68906C/MS Hewlett-Packard 5972). Las muestras fueron secadas químicamente y extraídas en dispositivos Soxhlet (12 hrs.), utilizando una mezcla Hexano/Acetona 1:1. El volumen de los extractos fue reducido (Rotavap Bucchi) hasta aproximadamente 5 ml, percolado en columnas de limpieza (silicagel/alúmina desactivada al 5%) y evaporado bajo corriente de N₂ hasta 1 ml. Previo al análisis cromatográfico, se adicionó a cada muestra Benzo-a-pireno-d₁₂ a fines de evaluar la correspondiente recuperación. Durante el análisis cromatográfico la columna utilizada fue HP-5MS, 30 m; 0,25 mm d.i.; 0,25 µm espesor de capa, el gas acarreador fue Helio y el espectrómetro de masas fue operado mayoritariamente en el modo de impacto de electrones (EIM, del inglés "*electron impact mode*"; 70 eV). Las muestras fueron inyectadas en modo "sin purga" a 250° C y el programa de temperaturas utilizado fue el siguiente: Temperatura inicial: 70° C (2 min), calentamiento hasta 150° C a una tasa de 30° C min⁻¹, calentamiento hasta 310° C a una tasa de 4° C min⁻¹; finalmente 310° C durante 10 min. Los PAHs fueron monitoreados a partir de espectrómetro de masas en modo de iones seleccionados (SIM, del inglés: *selected ion monitoring mode*). Cada PAH fue confirmado mediante su tiempo de reten-

Tabla 1. Ubicación de las estaciones de muestreo, descripción, profundidad y número de muestras obtenidas.

| Estación de muestreo | Descripción | Latitud S | Longitud O | Prof. (m) | número de muestras | peso (g) |
|----------------------|---|---------------|---------------|-----------|--------------------------------|----------|
| S1 | Pto.Ing.White: sobre el Canal Principal de Navegación | 38° 47' 54.1" | 62° 15' 48.6" | 14 | 4 | 250 |
| S2 | Pto.Galván:sobre el Canal Principal de Navegación | 38° 47' 22.7" | 62° 18' 00.2" | 12 | 4 | 250 |
| S3 | Pto.Galván: zona costera adyacente a Complejo Industrial | 39° 47' 22.7" | 63° 18' 00.2" | 3-5 | 16; Arias <i>et al.</i> (2008) | 250 |
| S4 | Desembocadura Arr. Maldonado sobre el Canal Principal de Navegación | 38° 45' 54.0" | 62° 20' 25.1" | 12 | 4 | 250 |
| S5 | Pto.Cuatros: sobre el Canal Principal de Navegación | 38° 45' 01.7" | 62° 23' 02.9" | 10 | 4 | 250 |
| S6 | Zona de canales de Villarino Viejo | 38° 45' 41.2" | 62° 25' 22.1" | 5 | 4 | 250 |

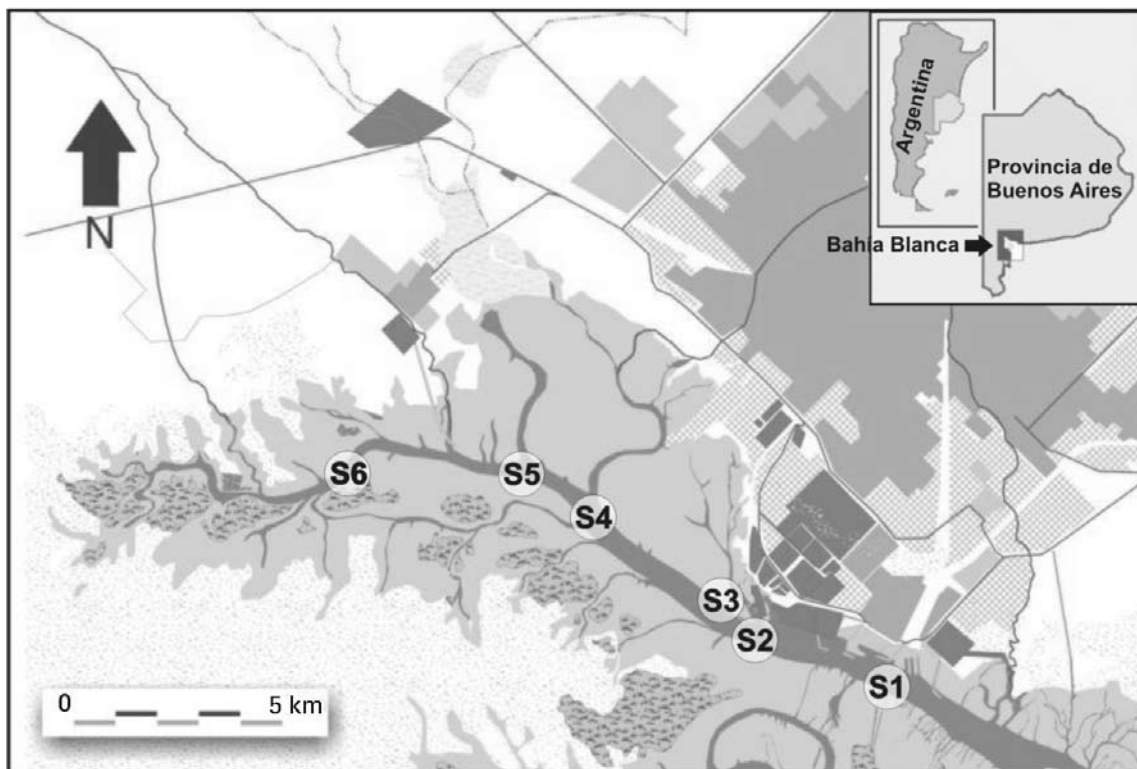


Figura 1. Mapa del área de estudio señalizando las estaciones de muestreo.

ción y la abundancia de sus iones de cuantificación en relación a los obtenidos por estándares auténticos de PAHs certificados, y las recuperaciones fluctuaron desde 75% hasta 105%. Los PAHs evaluados fueron: Naftaleno (Na), 2-Me-Naftaleno (2-Me-Na), Acenaftileno (Ac), Acenafteno (Ace), Fluoreno (Fl), Antraceno (An), Fenantreno (Phe), Fluoranteno (Flu), Pireno (Py), Benzo(a)antraceno (BaA), Criseno (Cr), Benzo(b)fluoranteno (BbF), Benzo(k)fluoranteno (BkF), Benzo(a)pireno (BaP), Dibenzo(ah)antraceno (DBA), Benzo(ghi)perileno (BghiP), Indeno-pireno (IP). La cuantificación se realizó mediante el método de estándar interno, utilizando un grupo de PAHs deuterados: Naftaleno-d₁₂, Acenafteno-d₁₀, Fenantreno-d₁₀ y Criseno-d₁₂. Diferentes controles de calidad fueron implementados durante el análisis: blancos de método, blancos instrumentales, blancos de solvente, matrices fortificadas, material certificado de referencia (sedimento, SRM-NIST 1944). El límite de detección (sigla LOD del inglés: "Limit of Detection") del método fue calculado siguiendo el protocolo IOC 175 UNESCO N° 45 (1982), y fue establecido en promedio en ~10 ng.ml⁻¹ expresadas en ng/g de sedimento seco.

Determinación de las características fisicoquímicas del sedimento. El Carbono Orgánico Total (sigla TOC del inglés: "Total Organic Carbon") fue estimado utilizando un método gravimétrico analíticamente robusto basado en la pérdida de peso por ignición de la materia orgánica. Inicialmente las alícuotas de sedimento fueron secadas a 100 ± 2° C hasta peso constante en estufa. La

diferencia de peso obtenida entre estos dos valores permitió obtener el contenido de humedad de las muestras. Luego, los sedimentos fueron colocados en horno mufla en condiciones estandarizadas (450° C) de manera de lograr la ignición total de la materia orgánica. Se asume que la pérdida de peso lograda mediante este calentamiento es un buen estimador del contenido de materia orgánica total de la muestra. Posteriormente, el carbono orgánico total fue calculado a partir de dicho valor, utilizando un factor de conversión teórico (Margalef, 1979).

Cálculo de Equivalentes de Benzo-a-Pireno. Los PAHs caracterizados con mayor potencial carcinogénico son: Benzo-a-antraceno, Criseno, Benzo-b-fluoranteno, Benzo-k-fluoranteno, Benzo-a-pireno, Indeno-pireno y Dibenzo-ah-antraceno. A partir de estos es posible derivar un factor de equivalencia respecto al Benzo-a-pireno, llamado Factor Equivalente de Toxicidad (sigla TEF del inglés: "Toxic Equivalency Factor"; Nisbet & Lagoy, 1992; USEPA, 1993; Larsen & Larsen, 1998; Peters *et al.*, 1999; Nadal *et al.*, 2004) que luego se extendió al resto de los PAHs. Utilizando el enfoque de unidades equivalentes se calculó la suma de unidades equivalentes carcinogénicas totales para cada sitio muestreado, según las siguientes fórmulas:

$$\text{Concentración Equivalente de BaP (EBaP)} = \sum \text{TEF}_i \times \text{Concentración PAH}_i$$

$$\text{Concentración Total de EBaP} = \sum \text{EBaP}_i \text{ (sumatoria de 16 PAHs)}$$

Tabla 2. Medias y desvíos estándar de las concentraciones de PAHs totales e individuales de los sedimentos de cada estación de muestreo, expresadas en ppt.

| Est. | N | Na | 2MeNa | Ac | Ace | Fl | Phe | An | Flu | Py | BaA | Cr | BbF | BkF | BaP | IP | DBA | ΣPAHs (ng/g) | ΣPAHs (ng/ mgC) |
|---------|----|---------|---------|---------|---------|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------------|-----------------------|
| Este | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Estudio | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| S1 | 4 | 56±48 | 14±8 | 32±18 | 49±59 | 20±19 | 25±7 | 90±80 | 23±34 | 32±49 | 62±61 | 143 | 73±75 | 69±89 | 32±14 | 121±142 | - | 580±253 | 21±16 |
| S2 | 4 | 46±36 | 14±6 | 40±29 | 35±38 | 22±24 | 29±4 | 101±117 | 33±48 | 35±62 | 69±80 | 70±116 | 82±98 | 65±102 | 33±16 | 104±143 | 41±4 | 690±320 | 28±18 |
| S4 | 4 | 118±102 | 25±21 | 26±16 | 58±48 | 20±18 | 33±5 | 43±60 | 10±9 | 10±6 | 29±15 | 9±4 | 32±15 | 18±11 | 91±98 | 25±6 | 14±20 | 470±170 | 23±14 |
| S5 | 4 | 56±46 | 12±6 | 32±22 | - | 18±19 | 23±8 | 94±77 | 26±37 | 42±58 | 56±59 | 68±96 | 66±73 | 50±75 | 27±17 | 77±116 | - | 507±251 | 41±16 |
| S6 | 4 | 38±38 | 9±5 | 21±16 | 5 | 35±42 | 52±68 | 57±49 | 13±17 | 21±26 | 38±24 | 63 | 37±30 | 27±33 | 23±14 | 44±45 | 30±43 | 388±141 | 35±12 |
| (*) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| S1 | 3 | 54±38 | 33±48 | - | - | - | 111±84 | 26±45 | 31±43 | 35±52 | - | 56±42 | 34±51 | 20±32 | - | - | - | 668±227 | 26±16 |
| S2 | 3 | 38±46 | 74±53 | 71±66 | - | - | 125±93 | 48±42 | 79±64 | 73±54 | - | 32±38 | - | - | - | - | - | 704±168 | 20±14 |
| S3 | 9 | 707±982 | 134±200 | 201±387 | 365±773 | 59±69 | 357±431 | 174±207 | 348±398 | 302±345 | 193±229 | 310±385 | 237±257 | 165±179 | 371±279 | 216±314 | 240±370 | 4583±1702 | 98±41 |
| S4 | 3 | 50±30 | 48±37 | 29±43 | - | - | 74±34 | 38±54 | 49±30 | 47±42 | - | 40±31 | 57±41 | 29±28 | - | - | - | 509±138 | 23±12 |
| S5 | 3 | 38±18 | 33±27 | 29±40 | 25±23 | - | 72±42 | - | 38±34 | 30±25 | - | 32±15 | - | - | - | - | - | 297±83 | 10±9 |
| S6 | 3 | 49±41 | - | - | - | - | 77±45 | - | 31±41 | 36±51 | - | - | - | - | - | - | - | 204±90 | 11±10 |
| (**) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| S3 | 21 | 628 | 316 | 619 | 336 | 112 | 341 | 189 | 372 | 408 | 178 | 296 | 251 | 195 | 283 | 191 | 172 | 5003±1365 | 127±37 |

Est: estaciones de muestreo; N: número de muestras; Na: Naftaleno, 2MeNa: 2-Metil-Naftaleno, Ac: Acenafieno, Fi: Fluoreno, An: Antraceno, Phe: Fenantreno, Flu: Fluoranteno, Py: Pireno, BaA: Benzo(a)antraceno, Cr: Criseno, BbF: Benzo(b)fluoranteno, BkF: Benzo(k)fluoranteno, BaP: Benzo(a)pireno, DBA: Dibenzo(ah)antraceno, BghiP: Benzo(ghi)perileno, IP: Indeno-pireno; (-) ausencia de datos; (*) Arias *et al.*, 2008; (**) Arias *et al.*, 2010.

Organización del trabajo. Los resultados analíticos obtenidos en este trabajo se analizan en la sección correspondiente a los niveles y distribución de PAHs. Los mismos se encuentran agrupados en la Tabla 2. Si bien estos datos son representativos del área de estudio y en sí mismo consistentes para la obtención de conclusiones sólidas, con el fin de robustecer las mismas desde el punto de vista analítico, estos datos se analizaron en conjunto con información obtenida de muestreos previos (Arias *et al.*, 2008) y áreas complementarias (Arias *et al.*, 2010) que incluyó un muestreo intensivo sobre el núcleo industrial del estuario (S3). Todos los datos tomados en conjunto fueron tratados estadísticamente como un bloque, alcanzando un total de 65 muestras, sobre un período de aproximadamente 18 meses. Sobre este conjunto de datos se realizó en forma inédita el análisis de fuentes potenciales de PAHs, cálculo de equivalentes de toxicidad, contraste con niveles guía y análisis de HCA (Hierarchical Cluster Analysis) en relación a las emisiones de otros sitios costeros alrededor del mundo.

Análisis Estadístico. Tanto los análisis de ANOVA simple, prueba de normalidad y homocedasticidad como HCA (*Hierarchical Cluster Analysis*) fueron desarrollados utilizando el software Statistica 7.0. (StatSoft).

RESULTADOS

Niveles y distribución de PAHs. Todos los sedimentos muestreados en el estuario de Bahía Blanca presentaron cantidades detectables de PAHs, hallándose un rango de concentraciones, desde 103.4 a más de 2,000 ng.g⁻¹ p.s. (p.s.= peso seco; Σ PAHs = sumatoria de 17 PAHs) y una concentración media de 526.9 ± 114 ng.g⁻¹ y una mediana de 507.4 ng.g⁻¹ (Tabla 2).

La homocedasticidad de los datos fue corroborada mediante las pruebas de Barlett y Levene previa transformación logarítmica (Ln) de los mismos; para ninguna de ellos se rechazó el supuesto de igualdad de varianzas ($p = 0.43$ y $p = 0.40$ respectivamente). La normalidad de los datos transformados se aseguró mediante el ajuste lineal satisfactorio en el Normal Probability Plot de los residuales del modelo. Cumpliendo los supuestos básicos, se realizó un análisis estadístico de la varianza del conjunto de datos obtenidos para cada estación (test ANOVA, seguido de pruebas de Bonferroni para los valores medios de cada estación). Los resultados determinaron que para un $p < 0.10$, no hubo diferencias significativas entre las estaciones S1, S2, S4, S5, S6 situadas sobre el canal principal de navegación ni tampoco en contraste con los valores reportados previamente (Arias *et al.*, 2008). Por otro lado se hallaron diferencias significativas entre las concentraciones de PAHs reportadas en S3 zona industrializada (Arias *et al.*, 2008, 2010) y los valores registrados en este trabajo para el resto de las estaciones sobre el Canal Principal de Navegación (S1, S2, S4, S5, S6; $p < 0.0001$).

Tabla 3. Factores de toxicidad equivalente al Benzo-a-pireno para 16 PAHs prioritarios.

| PAHs | TEF | Ref. |
|----------------------|--------|------|
| Naftaleno | 0.01 | 1 |
| Acenaftileno | 0.001 | 1 |
| Acenafteno | 0.001 | 1 |
| Fluoreno | 0.001 | 1 |
| Fenantreno | 0.0005 | 2 |
| Antraceno | 0.0005 | 2 |
| Fluoranteno | 0.05 | 2 |
| Pireno | 0.001 | 2 |
| Benzo-a-antraceno | 0.03 | 2 |
| Criseno | 0.005 | 2 |
| Benzo-b-Fluoranteno | 0.05 | 2 |
| Benzo-k-fluoranteno | 0.1 | 2 |
| Benzo-a-Pireno | 1 | 2 |
| Indeno-1,2,3-pireno | 0.1 | 2 |
| Dibenzo-ah-antraceno | 1,1 | 2 |
| Benzo-ghi-perileno | 0.02 | 2 |

1= datos tomados de Larsen & Larsen (1998)

2= datos tomados de Nisbet & Lagoy (1992)

Es de amplio consenso que los valores de PAHs en sedimentos menores a 10 ng.g⁻¹ corresponden a un nivel de distribución basal o *background* de los ecosistemas. Estos valores son hallados en lugares prístinos y muy alejados de poblaciones. Las concentraciones que se ubican entre 10 y 100 ng.g⁻¹ corresponden a niveles con baja contaminación, encontrados por ejemplo en zonas turísticas (Baumard *et al.*, 1998). Por otro lado, los niveles de PAHs en el rango de 100 – 1,000 ng.g⁻¹ identifican zonas con moderado impacto antrópico; estos valores son hallados en general en zonas portuarias y costeras urbanizadas alrededor del mundo. Valores de PAHs por encima de 1,000 ng.g⁻¹ indican niveles de moderados a altos de contaminación y probables procesos de introducción crónica de estos contaminantes en los sistemas. Los valores por encima de 10,000 ng.g⁻¹ responden a procesos de contaminación severa de sedimentos, con efectos frecuentes observados sobre la biota (Long *et al.*, 1995).

Las estaciones S1, S2, S4, S5 y S6 presentaron valores de PAHs Totales en sedimentos en el rango de 103 a 2,051, es decir, correspondiente a niveles bajos a moderados, con una posible existencia de procesos crónicos de ingreso de estos compuestos.

Evaluación de PAHs carcinogénicos. Un conjunto de siete PAHs (y en especial sus productos metabólicos) son conocidos y probados carcinógenos (WHO, 1996; Connel *et al.*, 1997; Savinov *et al.*, 2003). Los resultados mostraron que las concentraciones totales de los PAHs carcinogénicos (sumatoria de las concentraciones de los 7 PAHs considerados carcinogénicos) en el estuario de Bahía Blanca variaron desde 0 a 3,902 ng/g y aportaron proporciones de 0 a 62 % al total de PAHs medidos (promedio S1, S2, S4, S5, S6: 34%; promedio S3: Pto.Galván: 39%).

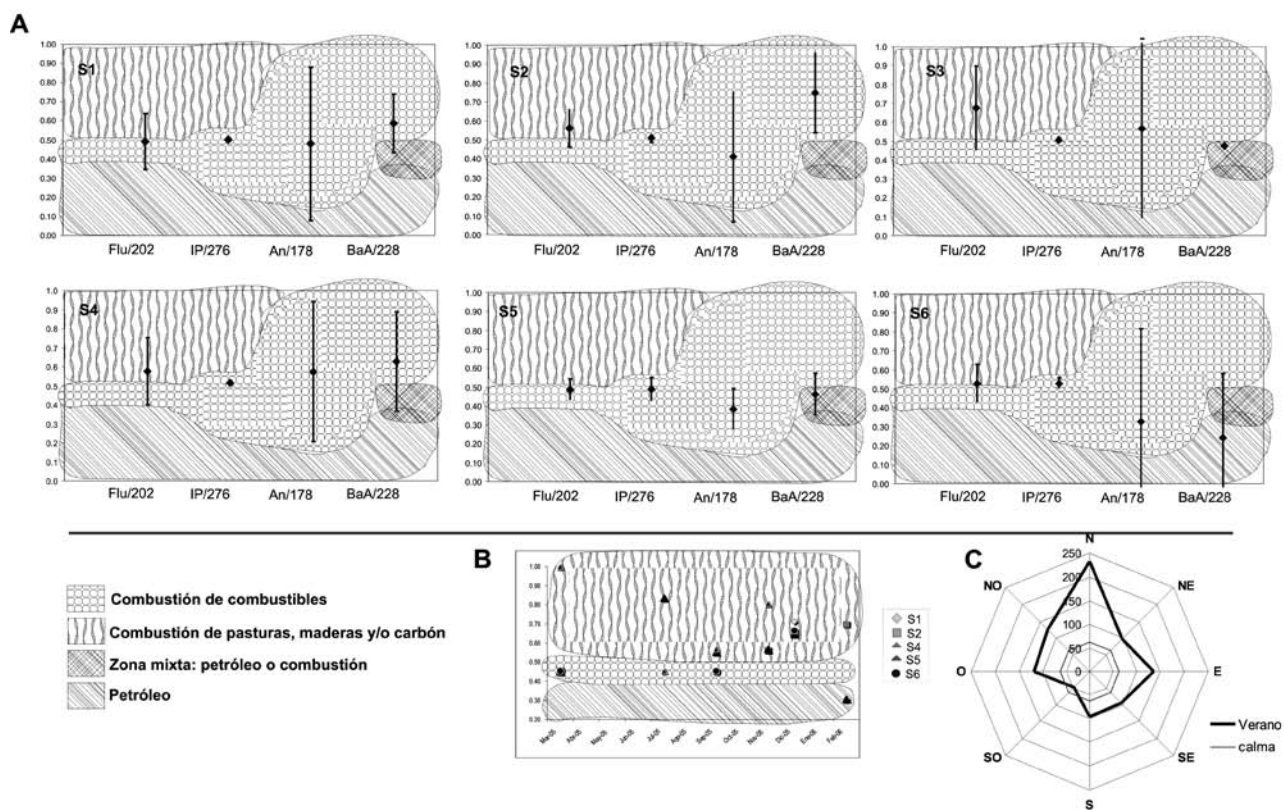


Figura 2A-C. A) Selección de índices moleculares diagnósticos promedio para cada estación de muestreo durante el período en estudio; B) Variación estacional del índice molecular Flu/202 en cada estación de muestreo; C) Rosa de los vientos para el área de estudio durante los meses cálidos.

Por otro lado, la concentración total de equivalentes de Benzo-a-Pireno (E-BaP) considerando los 16 PAH y calculadas según la Tabla 3, para las 56 muestras de sedimentos analizadas, varió en un rango de 0,01 a 1632 E-BaP/g sedimento. La media para el estuario correspondió a 216 E-BaP/g, mientras que su mediana fue de 71.4 E-BaP/g. La media y mediana más alta correspondieron a la estación S3, alcanzando un valor de 495 y 304 E-BaP/g, respectivamente.

DISCUSION

Origen de los PAHs. En principio se evaluó la relación fluoranteno vs fluoranteno + pireno (Fl/202) e indeno-1,2,3 -cd-pireno (IP) vs IP + benzo[ghi]perileno (IP/276); dos de los índices más robustos en cuanto a su interpretación (Yunker *et al.*, 2002). Estos dos índices fueron suplementados mediante los índices Antraceno vs Antraceno + Fenantreno (An/178) y Benzo-a-antraceno vs Benzo-a-antraceno + Criseno (BaA/228). Por último, el índice de PAHs de bajo peso molecular/ PAHs de alto peso molecular (LMW/HMW) también fue incluido en el análisis, previa eliminación estadística de los valores atípicos de la distribución. Los valores de referen-

cia para estos índices según su origen se encuentran resumidos en la Tabla 4.

El análisis de los índices moleculares muestra que estos se ubican mayoritariamente en valores pirolíticos, es decir, se presenta una dominancia de PAHs originados ya sea por combustión de sustancias líquidas fósiles o bien por la quema de productos naturales tales como pasturas, madera y/o carbón (biomasa). En ocasiones puntuales los índices evidenciaron aportes de matriz petrogénica; estas puntuaciones fueron las causantes de la dispersión de los desvíos correspondientes a los índices Flu/202 y An/178, por ejemplo, para las estaciones S1, S2, S5, S6 (Fig. 2A).

Del análisis temporal de la variación de los índices moleculares se observó que los índices Flu/202, IP/276, BaA/228 mostraron puntuaciones correspondientes a la combustión de combustibles líquidos durante la mayor parte de año y en particular durante el período post invernal. No obstante, durante los meses de verano, se observó un desplazamiento de los índices hacia puntuaciones pirolíticas, propias de la combustión de maderas, pasturas y/o carbón (Fig. 2B).

Tabla 4. Puntuaciones características de índices moleculares seleccionados de acuerdo a su fuente de origen.

| | Origen Pirolítico | Origen Petrogénico |
|------------------------|-------------------|--------------------|
| FLU/202 ^{1,2} | >0.40 | <0.40 |
| IP/276 ² | >0.20 | <0.20 |
| An/178 ² | >0.10 | <0.10 |
| BaA/228 ² | >0.35 | <0.20 |
| LMW/HMW ^{3,4} | <1 | >1 |

¹Budzinsky *et al.*, 1997.²Yunker *et al.*, 2002.³Yuan *et al.*, 2001;⁴Tam *et al.*, 2001.

La explicación sugerida es que estos PAHs podrían haber sido originados en procesos de quemaduras durante manejos agrícolas e incendios, ambos comunes en la región para estos meses. De hecho, la Estadística Nacional ubica un máximo de incendios durante los meses más cálidos (diciembre, enero y febrero; Secretaría Nacional de Medio Ambiente, 2005). Mas aún,

la dirección de los vientos dominantes en la zona es en sentido tierra - mar para dicha estación (dirección N; Fig. 2C), lo cual permite sustentar que los PAHs originados en estos procesos de quema podrían haberse depositado subsecuentemente en el estuario mediante procesos de transporte de corto y largo alcance seguidos de procesos de deposición seca y húmeda.

Las estaciones S1 y S4 presentaron puntuaciones petrogénicas para el índice Flu/202 durante febrero de 2006; la misma tendencia presentaron las estaciones S1 y S6 para el índice An/178 durante los meses de febrero y diciembre de 2005. Estos valores, que coinciden con el período estacional de máxima actividad recreativa sobre el estuario y que no se repitieron para el resto del período ni para el resto de las estaciones, condujeron a plantear ingresos locales de tipo petrogénico como la primera hipótesis (por ej., residuos de aceite de motores, vertidos de combustible crudo proveniente de embarcaciones, etc.).

Finalmente se calculó el índice LMW/HMW, para el cual a excepción de las estaciones S1 y S5, que presentaron valores sobre el umbral de corte del índice, los PAHs fueron categorizados provenientes de procesos de combustión, en forma consistente con los índices anteriormente citados. Las muestras obtenidas de

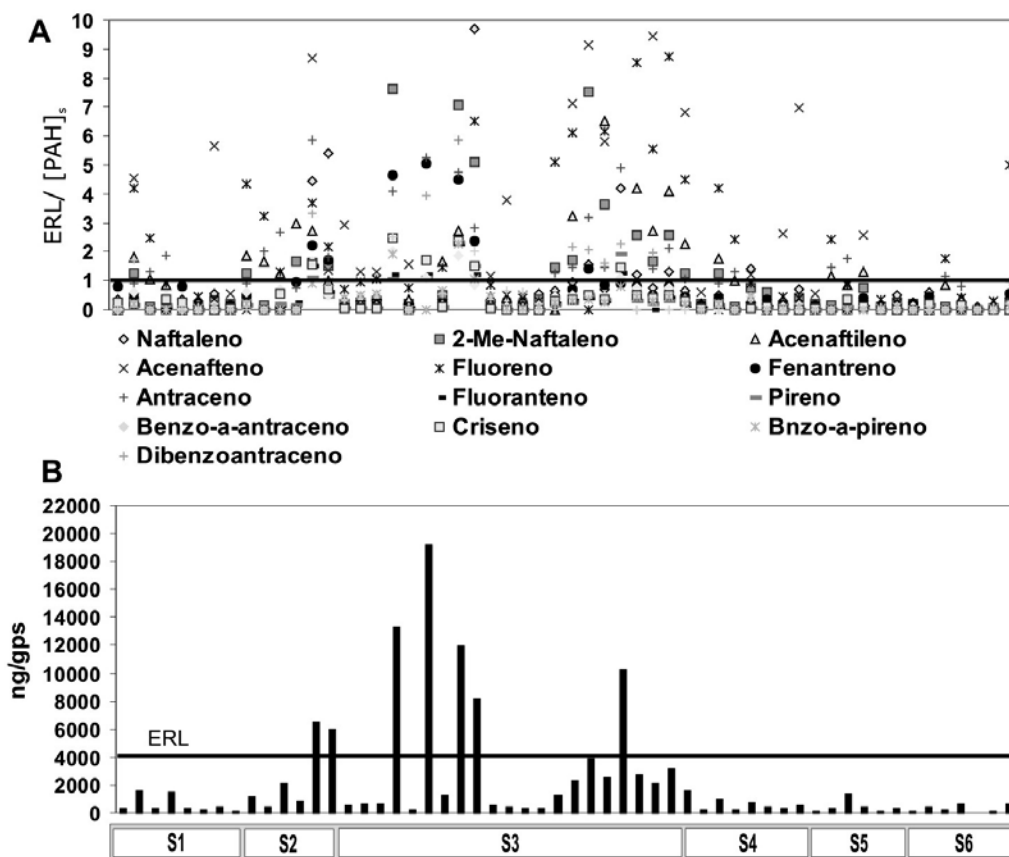


Figura 3A-B. A) Ocurrencia de concentraciones de PAHs individuales, B) PAHs Totales, en relación a los respectivos ERLs (Long *et al.*, 1995) para sedimentos del estuario de Bahía Blanca. [PAH]_s: concentración individual de un PAH en sedimentos.

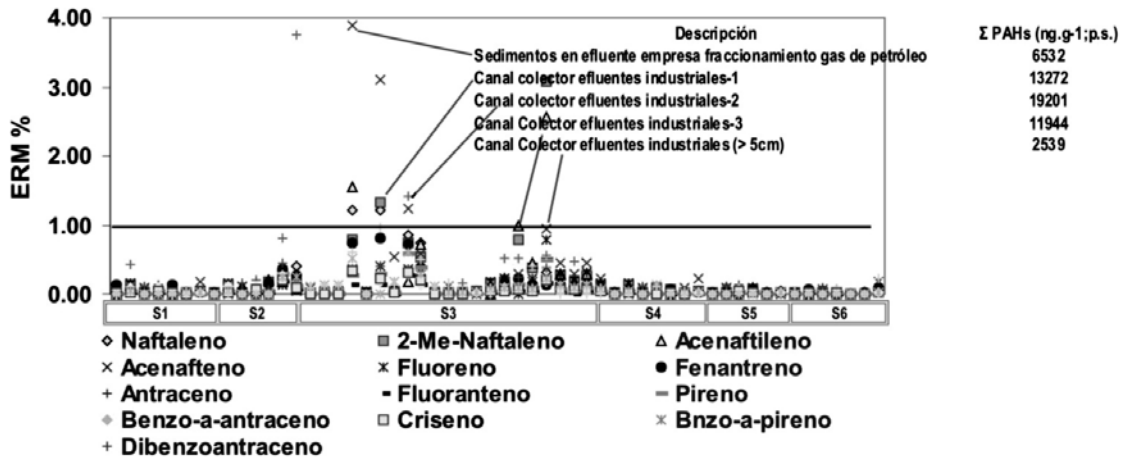


Figura 4. Ocurrencia de concentraciones de PAHs individuales en relación a los respectivos ERMs (Long *et al.*, 1995) para sedimentos del estuario de Bahía Blanca.

las estaciones S1 y S5 registraron alquil-PAHs y mezclas complejas no resueltas (UCMs) en sus cromatogramas, ambos indicativos de aportes petrogénicos. La explicación más próxima en estos casos fue la ocurrencia de aportes de tipo local que podrían corresponderse con la existencia y funcionamiento de flotas de embarcaciones a motor y amarraderos en ambos sitios.

Calidad de los sedimentos. Los resultados mostraron que el 71% de las muestras excedió al menos un nivel de "rango de efectos bajos" (ERL) correspondiente a compuestos individuales

(Fig. 3A). Tomando esto en cuenta, se predice la ocurrencia ocasional de efectos adversos sobre la flora y fauna bentónica asociada. Por otro lado, la evaluación de los niveles para el Total de PAHs ($ERL_{PAHs\ Totales} = 4022\ ng.g^{-1}$) mostró que sólo en 7 ocasiones se excedió la guía (Fig. 3B). Todas las excedencias correspondieron a muestras del sitio S3.

Finalmente, solo en 5 ocasiones se excedió al menos un nivel "rango de efectos medios" (ERM) para los PAHs evaluados de forma individual mientras que en ningún caso esto ocurrió

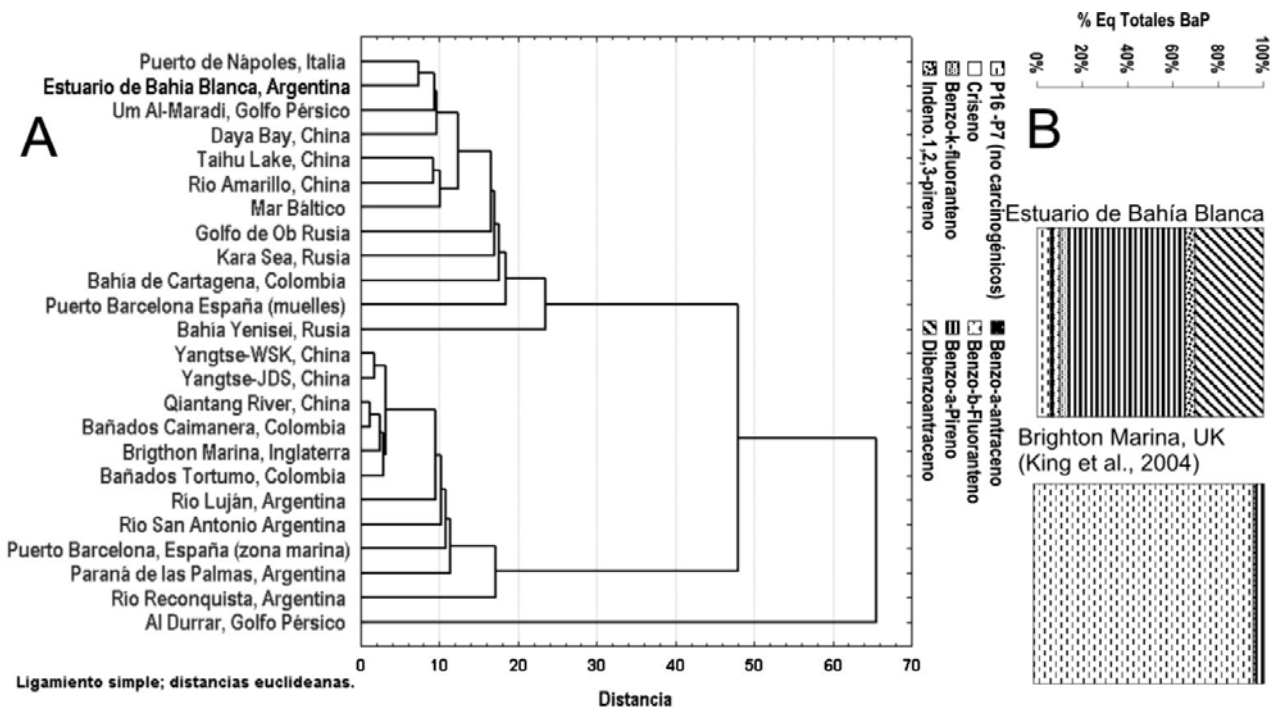


Figura 5A-B. A) Dendrograma de diferentes sitios de estudio utilizando como variables los aportes porcentuales de cada PAH al Total de equivalentes al Benzo-a-Pireno o dosis carcinogénica. B) Ejemplos de perfil de PAHs aportantes a cada cluster: Estuario de Bahía Blanca (cluster 1); Brighton Marina, UK (cluster 2).

Tabla 5. Referencias y descripción de las principales actividades de cada sitio comparado estadísticamente con el área de estudio.

| Sitio | Descripción | Referencia |
|--|---|---------------------------------------|
| Puerto Napoles, Italia | Puerto comercial, turístico, industrial, recibe las descargas de desechos industriales y municipales directos | Sprovieri <i>et al.</i> (2007) |
| Taihu Lake, China | Cuenca sobre el área más densamente poblada e industrializada de China, cercana a una ciudad de 2 millones de habitantes | Qiao <i>et al.</i> (2005) |
| Kara Sea, Rusia | Cuenca receptora de emisiones atmosféricas industriales (Siderurgia y Petróleo) | Savinov <i>et al.</i> (2003) |
| Golfo de Ob Rusia | Descarga del Río Ob, luego de atravesar poblaciones industrializadas | Savinov <i>et al.</i> (2003) |
| Bahía Yenisei, Rusia | Descarga del Río Yenisei, luego de atravesar poblaciones industrializadas | Savinov <i>et al.</i> (2003) |
| Al Durrar, Golfo Pérsico | Campo petrolero off shore, a 50 millas náuticas de la ciudad de Kuwait | Al Hassan <i>et al.</i> (2000) |
| Um Al-Maradi, Golfo Pérsico | Aguas en el territorio sur de Kuwait, fuertemente contaminadas con petróleo durante la guerra en 1991 | Al-Hassan <i>et al.</i> (2000) |
| Río Amarillo, China | Descarga del Río Amarillo luego de atravesar zona industrial (refinería de petróleo y petroquímica) | Xu <i>et al.</i> (2007) |
| Mar Báltico | Costa báltica Alemana | Witt <i>et al.</i> (1995) |
| Daya Bay, China | Zona convergente de actividades: acuicultura, industrias, planta atómica generadora de energía | Zhou <i>et al.</i> 2003 |
| Yangtse-WSK, China | Wusongkow, afluentes del Río Huangku que atraviesa la ciudad de Shanghai | Liu <i>et al.</i> (2001) |
| Yangtse-JDS, China | Jiduansha, zona costera isleña cercana a puertos y ciudades | Liu <i>et al.</i> (2001) |
| Estuario de Bahía Blanca, Argentina | Puerto comercial e industrial, recibe las descargas de desechos industriales y municipales directos | Bahía Blanca (este trabajo) |
| Qiantang River, China | Delta del Río Yangzi, China, ubicado en el área con mayor crecimiento en industrialización de los últimos años. 10% de la población de China. | Zhou <i>et al.</i> (2008) |
| Brighth Marina, Inglaterra | Puerto náutico con alrededor de 1300 buques, al sur de Inglaterra | King <i>et al.</i> (2004) |
| Río Reconquista, Argentina | Pequeño tributario del Río Paraná altamente impactado por efluentes industriales y domiciliarios | Cataldo <i>et al.</i> (2001) |
| Río Lujan, Argentina | Tributario del Río Paraná, recibe descargas industriales principalmente de curtiembres, frigoríficos e industria de la madera | Cataldo <i>et al.</i> (2001) |
| Río San Antonio Argentina | Tributario del Río Paraná, atraviesa la localidad de San Antonio | Cataldo <i>et al.</i> (2001) |
| Paraná de las Palmas, Argentina | Uno de los mayores afluentes del Paraná (luego de atravesar grandes ciudades como Rosario, San Nicolás, San Pedro, etc.) | Cataldo <i>et al.</i> (2001) |
| Puerto Barcelona España (muelles) | Puerto comercial, turístico, industrial (tasas anuales de 34 millones Ton., 1'870,000 pasajeros, 9,000 barcos) | Martínez Lladó (2007) |
| Puerto Barcelona, España (zona marina) | Idem anterior | Martínez Lladó <i>et al.</i> (2007) |
| Bahía de Cartagena, Colombia | Bahía adyacente a la ciudad homónima, recibe las descargas municipales directas (800,000 habitantes) mas las descargas industriales de: refinería de petróleo, síntesis de fertilizantes e industria petroquímica | Johnson Restrepo <i>et al.</i> (2008) |
| Bañados Caimanera, Colombia | Zona turística, laguna costera, 100 Km. al sur de Cartagena | Johnson Restrepo <i>et al.</i> (2008) |
| Bañados Tortumo, Colombia | Zona turística, laguna costera con baja población | Johnson Restrepo <i>et al.</i> (2008) |

para el nivel ERM correspondiente al Total de PAHs (Fig. 4). Los compuestos que se hallaron por sobre el nivel de ERM fueron: Acenafteno, Acenaftileno, Naftaleno, 2-M-Naftaleno y Dibenzoah-antraceno. La totalidad de estas muestras correspondieron al sitio de muestreo S3 y para ellas, aplicando la definición de ERMs, se predicen efectos nocivos frecuentes sobre la biota bentónica.

Perfil de emisión de PAHs carcinogénicos en relación a otros sitios costeros alrededor del mundo. A fin de comparar el perfil de emisión promedio del área de estudio (definido a partir de los aportes relativos de los PAHs individuales al Total de Eq BaP) con perfiles de diversos trabajos científicos alrededor del mundo, se utilizó la técnica de análisis exploratorio multivariado de

agrupamiento jerarquizado (*Hierarchical Cluster Analysis*, HCA), utilizando como variables la contribución relativa porcentual de cada PAH (16 PAHs) al total de Equivalentes de BaP. Los sitios comparados y la principal reseña de las actividades que allí se desarrollan se encuentran listados en la Tabla 5. Como resultado del análisis se obtuvieron dos grandes agrupamientos o *clusters*, y un tercer grupo alejado de los dos primeros (Fig. 5A). El primer agrupamiento incluyó zonas costeras con aportes moderados a bajos de equivalentes carcinogénicos atribuidas a los 7 PAHs carcinogénicos según la IARC, es decir, perfiles de emisión de PAHs constituidos principalmente por PAHs no carcinogénicos. Al investigar las actividades antropogénicas potencialmente emisoras desarrolladas en cada sitio se observaron predominantemente sitios con bajo impacto antrópico (por ej., sitios turísticos como las lagunas costeras de Caimanera y Tortumo, Colombia), zonas costeras densamente urbanizadas (estuario Yangtzé, China) y zonas urbano-industriales con una dominancia de industrias textiles, madereras, frigoríficos (por ej., Delta del río Paraná, Argentina), incluyendo un muelle náutico (Brigthon Marina, Inglaterra).

En el segundo agrupamiento incluyó zonas costeras con aportes altos de E-BaP/g atribuidos a los 7 PAHs catalogados como carcinogénicos. La mayoría de los sitios correspondieron a grandes puertos comerciales y densamente industrializados, con industrias del petróleo y petroquímicas como signo común (Puerto de Nápoles, Italia; Estuario de Bahía Blanca, Argentina; Puerto de Barcelona, España; Lago Taihu y Río Amarillo, China). Este agrupamiento también incluyó una ex zona petrolera (Um Al Maradi, Kuwait) así como sitios sobre el Mar Báltico que reciben principalmente emisiones atmosféricas de siderurgias e industria petrolera asentadas en su cercanía. Uno ejemplo de los perfiles de emisión de PAHs constituidos principalmente por PAHs no carcinogénicos (primer grupo descripto) se observa en la Marina de Brighton (UK); similarmente un ejemplo de perfil de emisión conformado mayormente por PAHs carcinogénicos (segundo agrupamiento) lo constituye la presente área de estudio (Fig. 5B).

Por último, un tercer cluster correspondió a sedimentos de un antiguo campo petrolífero, Al-Durrar en el Golfo Pérsico, el cual no fue clasificado en ninguno de los dos agrupamientos anteriores, probablemente respondiendo tanto al perfil como a la magnitud total de PAHs.

Como conclusión final, el análisis de los niveles de PAHs en sedimentos provenientes de la zona de estudio permitió establecer la existencia certera de un nivel dinámico de contaminación, hallándose niveles medios que se han mantenido en el tiempo respecto a reportes previos. A su vez, este pudo ser caracterizado en grados de contaminación, estableciendo niveles bajos a moderados con posible existencia de procesos crónicos de ingreso de PAHs para las estaciones S1, S2, S4, S5 y S6. De forma simultánea, se demostró que la principal fuente originaria de los PAHs depositados en sedimentos fue pirolítica, es decir,

predominantemente se originaron en procesos de combustión de combustibles fósiles líquidos (tráfico automotor, combustión de gasolina), quema de pasturas, maderas y carbón. Estos resultados mantienen el perfil de emisión registrado en investigaciones previas. Sumado a esto, por primera vez se obtuvo información sobre los efectos adversos previsible sobre la biota adyacente, siendo éstos "infrecuentes" para la mayoría de los sitios muestreados (S1, S2, S4, S5, S6) y de "ocasionales a frecuentes" sólo para muestras seleccionadas de la estación S3. Finalmente, el estudio estadístico del perfil de emisión carcinogénico en relación a otros sitios estudiados alrededor del mundo ubicó al área bajo estudio en el grupo de sitios caracterizado por emisiones provenientes de grandes puertos comerciales densamente industrializados que incluyen industrias del petróleo y petroquímicas como signo común, así como emisiones atmosféricas de siderurgias e industria petrolera asentadas en su cercanía.

Como recomendación final, tomando en cuenta que se manifiesta un ingreso constante de PAHs y que su presencia en sedimentos origina un riesgo real de efectos adversos sobre la biota adyacente, se plantea la necesidad de un monitoreo sistemático de sedimentos con una frecuencia que no exceda los dos meses, complementado con el uso de muestreadores de equilibrio pasivo de 55 µm de polyoxymetileno (POM-55) o similares para el estudio de la liberación de PAHs libremente disueltos o transportados en partículas pequeñas en columna. Por último, en un esquema escalonado de monitoreo, se recomienda el ensayo de biodisponibilidad y tasa de captación de estos compuestos a partir de moluscos bivalvos como biomonitores, lo que permitirá el estudio de factores de bioacumulación.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al capitán y tripulación del buque oceanográfico "Buen día Señor" por su cooperación durante las campañas oceanográficas. También apreciamos el valioso aporte del personal del Laboratorio de Química Marina del Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-CCT-CONICET), en especial los comentarios de la Dra. Melisa Fernández-Severini.

Este estudio fue desarrollado con fondos provistos por la Unión Europea (Proyecto ECOMANAGE, contrato N° INCO-CT-2004-003715), Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional del Sur (proyecto 24/Q012), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas-CONICET- (PIP N° 02666/01) y la Agencia para la promoción de la Ciencia y la Tecnología - ANPCyT- (PICT N° 07-11636), todos ellos de la Argentina.

REFERENCIAS

- AL-HASSAN, J. M., M. AFZAL, C.V.N. RAO & S. FAYAD. 2000. Petroleum Hydrocarbon Pollution in Sharks in the Arabian Gulf. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 65: 391-398.

- AOUADENE, A., C. DI GIORGIO, L. SARRAZIN, X. MOREAU, L. DE JONG, F. GARCIA, A. THIERY, A. BOTTA & M. DE MEO. 2008. Evaluation of the genotoxicity of river sediments from industrialized and unaffected areas using a battery of short-term bioassays. *Environmental and Molecular Mutagenesis* 49: 283-299.
- ARIAS, A. H., J. E. MARCOVECCHIO & R. H. FREIJE. 2008. Composición y origen de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs) detectados en el estuario industrializado de Bahía Blanca (Argentina). In: Juan F. Gallardo Lancho (Coord.), *La contaminación en Iberoamérica, Xenobióticos y metales pesados*. Sociedad Iberoamericana de Física y Química Ambiental, Salamanca, España, pp. 45-68.
- ARIAS, A. H., A. VAZQUEZ-BOTELLO, N. TOMBESI, G. PONCE-VELEZ, R. H. FREIJE & J. E. MARCOVECCHIO. 2010. Presence, distribution and origins of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in sediments from Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Environmental Monitoring and Assessment* 160: 301-314.
- BAI, Y. J., X. Q. LI, W. X. LIU, S. TAO, L. WANG & J. F. WANG. 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentrations in the dissolved, particulate, and sediment phases in the Luan River watershed, China. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 43: 365-374.
- BAUMARD, P., H. BUDZINSKI, Q. MICHON, T. GARRIGUES, T. BURGEOT & J. BELLOCO. 1998. Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 47: 77-90.
- BUCHMAN, M. F. 1999. NOAA Screening Quick Reference Tables. In: *National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA HAZMAT Report*, Seattle WA, Coastal protection and restoration division, 12 p.
- BUDZINSKI, H., I. JONES, J. BELLOCO, C. PIERARD & P. GARRIGUES. 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbon in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* 7 (58): 85-97.
- CATALDO D., J. C. COLOMBO, D. BOLTOVSKOY, C. BILOS & P. LANDONI. 2001. Environmental toxicity assessment in the Paraná river delta (Argentina): simultaneous evaluation of selected pollutants and mortality rates of *Corbicula fluminea* (Bivalvia) early juveniles. *Environmental Pollution* 112 (3): 379-389.
- CHEN, Y., L. ZHU & R. ZHOU. 2007. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface water and sediment from Qiantang River, China. *Journal of Hazardous Materials* 141(6): 148-155.
- COLOMBO, J. C., C. BARREDA, N. C. BILOS, M. C. MIGOYA & C. SKORUPKA. 2005. Oil spill in the Rio de la Plata estuary, Argentina: 2-hydrocarbon disappearance rates in sediments and soils. *Environmental Pollution* 134: 267-276.
- COLOMBO, J. C., N. CAPPELLETTI, J. LASCI, M. C. MIGOYA, E. SPERANZA & C. N. SKORUPKA. 2006. Sources, vertical fluxes, and equivalent toxicity of aromatic hydrocarbons in coastal sediments of the Rio de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science & Technology* 40: 734-740.
- COMMENDATORE, M. G. & J. L. ESTEVES. 2004. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments of the Chubut River (Patagonia, Argentina). *Marine Pollution Bulletin* 48: 910-918.
- CONNEL, D. W., D. W. HAWKER, M. J. WARNE & P. P. VOWLES. 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In: McCombs, K., Starkweather, A.W. (Eds.), *Introduction into Environmental Chemistry*. CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, 205-217.
- DESLER, C., C. JOHANNESSEN & L. J. RASMUSSEN. 2009. Repair of DNA damage induced by anthanthrene, a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) without bay or fjord regions. *Chemico-Biological Interactions* 177: 212-217.
- EISLER, R. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons. In: Eisler, R. *Handbook of chemical risk assessment: volume II Boca Raton, FL*. Lewis Publishers; pp. 1343-1411.
- ESTADÍSTICA DE INCENDIOS FORESTALES. 2005. Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable. ISSN 1850-7239 (versión digital); ISSN 1850-7220 (versión impresa). <http://www.ambiente.gov.ar>
- FERRER, L., S. ANDRADE, R. ASTEASUAIN & J. MARCOVECCHIO. 2006. Acute toxicities of four metals on the early life stages of the crab *Chasmagnathus granulata* from Bahia Blanca estuary, Argentina. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 65: 209-217.
- FU, J., B. MAIA, G. SHENGA, G. ZHANGA, X. WANGA, P. PENG, X. XIAO, R. RANA, F. CHENGA, X. PENG, Z. WANG & U. WA TAN. 2003. Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: an overview. *Chemosphere* 52 (9): 1411-1422.
- GRICE, K., B. NABBefeld & E. MASLEN. 2007. Source and significance of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments (Hovea-3 well, Perth Basin, Western Australia) spanning the Permian-Triassic boundary. *Organic Geochemistry* 38: 1795-1803.
- HELLOU, J., D. JOHNSTON, K. CHEESEMAN, A. GRONLUND, E. DESNOYERS, J. LEONARD & S. ROBERTSON. 2009. Bioavailability and Bioaccumulation of Pah in Amphipods Exposed to Reference and Harbor Sediments. *Polycyclic Aromatic Compounds* 29:12-27.
- INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH IN CANCER (IARC). 1983. *Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemical to humans polycyclic aromatic compounds*, Part I Chemical and environmental data. Lyon, 32 p.
- JACOB, J. 2008. The Significance of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons As Environmental Carcinogens. 35 Years Research on Paha Retrospective. *Polycyclic Aromatic Compounds* 28: 242-272.
- JOHNSON-RESTREPO B., J. OLIVERO-VERBEL, S. LU, J. GUETTE-FERNÁNDEZ, R. BALDIRIS-AVILA, I. O'BYRNE-HOYOS, K. ALDOUS, R. ADDINK & K. KANNAN. 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their hydroxy-

- lated metabolites in fish bile and sediments from coastal waters of Colombia. *Environmental Pollution* 151 (3): 452-459.
- KING, A.J., J. W. READMAN & J. L. ZHOU. 2004. Dynamic behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons in Brighton marina, UK. *Marine Pollution Bulletin* 48: 229-239.
- KUCKLICK, J. R., S. K. SIVERTSEN, M. SANDERS & G. SCOTT. 1997. Factors influencing polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in South Carolina estuarine sediments. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 213: 13-29.
- LARSEN, J.C. & P.B. LARSEN. 1998. Chemical carcinogens. In: Hester, R. E., Harrison, R. M. (Eds.). *Air Pollution and Health. Issues in Environmental Science and Technology*, Vol. 10. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 33-56.
- LATIMER J.S. & J. ZHENG. 2003. Sources, transport, and fate of PAHs in the marine environment. In: P.E.T. Douben, Editor, PAHs: *An Ecotoxicological Perspective*. Wiley, UK (2003), pp. 9-33.
- LIPIATOU, E. & A. SALIOT. 1991. Fluxes and transport of anthropogenic and natural polycyclic aromatic hydrocarbons in the western Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 32: 51-71.
- LIU, M., P. J. BAUGH, S. M. HUTCHINSON, L. YU & S. XU. 2000. Historical record and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in core sediments from the Yangtze Estuary, China. *Environmental Pollution* 110: 357-365.
- LIU, M., S. B. CHENG, D. N. OU, L. J. HOU, L. GAO, L. L. WANG, Y. S. XIE, Y. YANG, & S.Y. XU. 2007. Characterization, identification of road dust PAHs in central Shanghai areas, China. *Atmospheric Environment* 41: 8785-8795.
- LONG, R., D. McDONALD, S. SMITH & F. CALDER. 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine end estuarine sediments. *Environmental Management* 19: 81-87.
- LUO, X. J., S. J. CHEN, B. X. MAI, G. Y. SHENG, J. M. FU & E. Y. ZENG. 2008. Distribution, source apportionment, and transport of PAHs in sediments from the Pearl River Delta and the northern South China Sea. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 55: 11-20.
- LYTIKAINEN, M., S. PEHKONEN, J. AKKANEN, M. LEPPANEN & J. V. K. KUKKONEN. 2007. Bioaccumulation and biotransformation of polycyclic aromatic hydrocarbons during sediment tests with oligochaetes (*Lumbriculus variegatus*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 26: 2660-2666.
- MAGI, E., R. BIANCO, C. IANNI & M.D. CARRO. 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of the Adriatic Sea. *Environmental Pollution* 119: 91-98.
- MAI, B., J. FU, G. SHENG, Y. KANG, Z. LIN, & G. ZHANG. 2002. Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China. *Environmental Pollution* 117: 457-74.
- MARCOVECCHIO, J., V. MORENO, A. PÉREZ. 1988. Determination of some heavy metal baselines in the biota of Bahía Blanca, Argentina. *The Science of Total Environment* 75: 181-190.
- MARCOVECCHIO, J., V. MORENO, A. PÉREZ, A. 1991. Heavy metals accumulation in tissues of sharks from the Bahía Blanca estuary, Argentina. *Marine Environmental Research* 31 (4): 263-274.
- MARCOVECCHIO, J. & L. FERRER. 2005. Distribution and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Journal of Coastal Research* 21: 826-834.
- MASKAOUI, K. & Z. HU. 2009. Contamination and Ecotoxicology risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Shantou Coastal Waters, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 82: 172-178.
- MARGALEF, R. 1980. *Ecología*, Omega (Eds.). Barcelona, pp. 21-22.
- MARTÍNEZ-LLADÓ, X., O. GIBERT, V. MARTÍ, D. Díez, J. ROMO, J.P. BAYONA & J. PABLO. 2007. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and tributyltin (TBT) in Barcelona harbour sediments and their impact on benthic communities. *Environmental Pollution* 49 (1): 104-113.
- MILES, C. & J. DELFINO. 1999. Priority Pollutant Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Florida Sediments. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 63: 226-234.
- MORALES-CASELLES, C., J. RAMOS, I. RIBA & T. A. DELVALLS. 2008. Using the polychaete *Arenicola marina* to determine toxicity and bioaccumulation of PAHs bound to sediments. *Environmental Monitoring and Assessment* 142: 219-226.
- NADAL, M., M. SCHUHMACHER & J.L. DOMINGO. 2004. Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain. *Environmental Pollution* 132: 1-11.
- NEFF, J.M. POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS. 1985. In: Rand, G. M. & S. R. Petrocelli (Eds). *Fundamentals of aquatic toxicology: methods and applications*. Taylor & Francis, pp. 416-454.
- NISBET I.C.T. & P.K. LAGOY. 1992. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 16: 290-300.
- PETERS, C. A., C. D. KNIGHTES & D. G. BROWN. 1999. Long-term composition dynamics of PAH-containing NAPLs and implications for risk assessment. *Environmental Science and Technology* 33: 4499-4507.
- PICCOLO, M. C., G. M. E. PERILLO & W. D. MELO. 2008. The Bahía Blanca Estuary: an integrated overview of its geomorphology and dynamics. In: R. Neves, J. W. Baretta & J. Mateus (Eds.) *Perspectives on Integrated Coastal Zone Management in South America*. IST Press 2008. pp. 219-229.
- PONCE-VÉLEZ, G., A. V. BOTELLO & G. DÍAZ-GONZÁLEZ. 2006. Organic and inorganic pollutants in marine sediments from northern and southern

- continental shelf of the Gulf of Mexico. *International Journal of Environment and Pollution* 26: 295-311.
- PUCCI, A., R. H. FREIJE, R. ASTEASUAIN, J. ZAVATTI, J. SERICANO. 1980. *Contribución Científica Instituto Argentino de Oceanografía* 56: 1-69.
- QIAO, M., C. WANG, S. HUANG, D. WANG & Z. WANG. 2006. Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. *Environment International* 32 (1): 28-33.
- REHWAGEN, M., A. MÜLLER, L. MASSOLO, O. HERBARTH, A. RONCO. 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas. *Science of The Total Environment* 348: 199-210.
- RICHARDSON, D.H., S.M. SHORE, R. HARTREE, R.M. RICHARDSON. 1995. The use of X-ray fluorescence spectrometry for the analysis of plants, especially lichens, employed in biological monitoring. *Science of the Total Environment* 176 (1-3): 97-105.
- SAVINOV V. M., T. N. SAVINOVA, G. G. MATISHOV, S. DAHLE & K. NÆS. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorines (OCs) in bottom sediments of the Guba Pechenga, Barents Sea, Russia. *Science of the Total Environment* 306: 39-56.
- SERICANO J., H. ZUBILLAGA, A. PUCCI. 1984. Behaviour of hexachlorocyclohexane isomers and Zn, Cu and Cd in the freshwater-seawater mixing area. *Marine Pollution Bulletin* 15 (8): 288-294.
- SMITH, J. P., A. O. TYLER & Z. A. SABEUR. 1998. Ecotoxicological assessment of produced waters in Indonesia. *Environmental Toxicology and Water Quality* 13: 323-336.
- SMITH, P. T. 2008. Risks to human health and estuarine ecology posed by pulling out creosote-treated timber on oyster farms. *Aquatic Toxicology* 86: 287-298.
- SOCLO, H., P. GARRIGUES & M. EWALD. 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin* 40 (5): 387-396.
- SOLE, M., C. PORTE, D. BARCELO & J. ALBAIGES. 2000. Bivalves residue analysis for the assessment of coastal pollution in the Ebro Delta (NW Mediterranean). *Marine Pollution Bulletin* 40: 746-753.
- SPROVIERI, M., M. FEÒ, L. PREVEDELLO, D. SALVAGIO MANTA, S. SAMMARTINO, S. TAMBURRINO & E. MARSELLA. 2007. Heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Naples harbour (southern Italy). *Chemosphere* 67: 998-1009.
- TAM, N. F. Y., L. KE, X. H. WANG & Y.S. WONG. 2001. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. *Environmental Pollution* 114: 255-263.
- TATSUKAWA, R., S. HASHIMOTO & T. WAKIMOTO. 1990. PCDDs in the sediments accumulated about 8120 years ago from Japanese coastal areas. *Chemosphere* 21 (7): 825-835.
- USEPA, 1993. *Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. EPA/600/R-93/089, July 1993.
- VILLA, N. & A. PUCCI. 1987. Seasonal and spatial distributions of copper, cadmium and zinc in the seawater of Blanca Bay. *Estuarine Coastal & Shelf Science* 25: 67-80.
- WHO 1996. *Drinking Water Guideline, Vol. 2: Health criteria and other supporting information*. 2nd edición. World Health Organization: Geneva.
- WHO 1998. Environmental Health Criteria 202: *Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. International Programme on Chemical Safety, World Health Organization: Geneva, pp. 883.
- WITT, G. 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 31: 237-248.
- XU, J., Y.YUA, P. WANG, W. GUO, S. DAI & H. SUN. 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from Yellow River, China. *Chemosphere* 67 (7): 1408-1414.
- YUAM, D.X., D.N. YANG, L. I. TERRY, I. WADE & Y.R. QIAN. 2001. Status of persistent organic pollutants in the sediment from several estuaries in China. *Environmental Pollution* 114: 101-111.
- YUNKER, M. B., R. W. MACDONALD, D. GOYETTEC, D. W. PATON, B. R. FOWLER, D. SULLIVAN, J. BOYD. 1999. Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to the Strait of Georgia. *The Science of the Total Environment* 225: 181-209.
- YUNKER, M. B., R. W. MACDONALD, R. VINGARZAN, R. H. MITCHELL, D. GOYETTE & S. SYLVESTRE. 2001. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33 (4): 489-515.
- ZHANG, W., S. C. ZHANG, C. WAN, D. P. YUE, Y. B. YE & X. J. WANG. 2008. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. *Environmental Pollution* 153: 594-601.
- ZHOU, J.L. & K. MASKAOUI. 2003. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China. *Environmental Pollution* 121: 269-281.

Recibido: 27 de mayo de 2009.

Aceptado: 11 de febrero de 2010.