



Tesina de grado

**“Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs) en sedimentos
de la cuenca inferior y desembocadura del río Negro, Argentina:
Análisis de fuentes y grado de toxicidad”**

Rodrigo Aristimuño

**Director: Andrés Hugo Arias
Co-directora: Mariza Abrameto**

**Viedma - Rio Negro
Argentina
2022**

CONTENIDOS:

Introducción	5
PAHs: Fuentes, toxicología, y marco legal	6
El sistema hidrográfico del río Negro	10
El Estuario.....	12
Antecedentes en el tema de estudio.....	13
Hipótesis.....	15
Objetivos	15
Área de estudio.....	15
Metodología	17
Humedad y Materia orgánica	18
Granulometría	18
Liofilización.....	18
Análisis de PAHs	19
Resultados y discusión	22
Materia Orgánica y Granulometría	22
Hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	24
Índices Moleculares	28
Relación con otros estuarios:	33
Conclusiones	34
REFERENCIAS	36

AGRADECIMIENTOS

A Andrés Arias, quien minutos después de conocernos aceptó dirigirme. Cariñosamente me permitió conocer su laboratorio en el IADO-CONICET, e introducirme al mundo de los PAHs. Gracias por compartir tanta experiencia.

A una parte del equipo de Andrés: Ana Laura Oliva, María Belén Alfonso, y Lautaro Girones, por su acompañamiento dentro y fuera del laboratorio. Gracias por recibirme tan amablemente en su lugar de trabajo.

A Eladio Marifili, capitán de la embarcación, por su paciencia en la expedición en el río.

A Nathalia Migueles, quien fue el nexo con Prefectura, a partir de su enorme gestión para el estudio ambiental del río Negro.

A Mariza Abrameto, quien recuerdo con mucha alegría. Gracias por tu gran vocación docente y constante motivación. Donde sea que estés Mari, este trabajo lleva una parte tuya. Te recordamos con mucho cariño.

A Jorge Marcovecchio, quien además de haber dirigido la beca doctoral de Mariza, fue jurado en esta tesina. Gracias por tus palabras Jorge, es un orgullo para mí. Gracias.

A Patricio Solimano, por el fundamental acompañamiento durante toda la licenciatura. A Florencia Agosto y Lucas Molina, por sus comentarios y correcciones tan necesarias.

A la Universidad pública de la cual estoy orgulloso de pertenecer, e infinitamente agradecido. Gracias Universidad Nacional de Río Negro.

A mi compañera, amigos, familia, y especialmente a mamá. Gracias por el eterno aguante.

RESUMEN

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs, del inglés *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) se consideran contaminantes ubicuos, ya que están presentes en todas las matrices ambientales. Por sus características de hidrofobicidad y baja solubilidad en agua, estos compuestos tienen la tendencia a adsorberse al material particulado, favoreciendo la precipitación en sistemas acuáticos, y generando acumulación a largo plazo en la fase sedimentaria.

El impacto de las actividades humanas sobre el medio ambiente puede ser reconstruido mediante el análisis de los sedimentos en las zonas costeras, debido a que el ambiente sedimentario es relativamente estable (Xia P. et al., 2011). Por ello, se analizaron los sedimentos superficiales del estuario del río Negro, focalizando en las características de granulometría, humedad, materia orgánica, la concentración de PAHs, sus fuentes y el grado de toxicidad.

El análisis se realizó a través de cromatografía gaseosa capilar y espectrometría de masas mediante equipos Hewlett–Packard 68906C/MS Hewlett–Packard 5972, hallándose un rango de concentraciones totales que van desde 200,32 a 1332,76 ng/g peso seco de sedimento. De los 16 PAHs analizados, la mayor frecuencia (88%) pertenece al grupo de bajo peso molecular (LMW). El compuesto que presentó mayor frecuencia fue el Acenafileno, seguido por Naftaleno. El 80% de los sitios de muestreo superaron al menos un nivel guía para protección de la biota asociada (CCME).

El análisis a partir de índices moleculares demostró que existe un origen mayoritariamente pirolítico, a partir de la combustión incompleta de materia orgánica, maderas, aceites y/o derivados de petróleo. En comparación con otros ríos y estuarios antropizados de Argentina y el mundo, el río Negro no evidenció un alto impacto por PAHs en valores medios, sin embargo, niveles puntuales elevados plantean interrogantes y la necesidad de realizar mayores estudios en dicha zona.

PALABRAS CLAVE

Hidrocarburos aromáticos policíclicos, sedimentos, estuario río Negro, Valle Inferior, Patagonia.

INTRODUCCIÓN

A partir de la revolución industrial, y rápidamente durante el Siglo XX, se produjeron grandes 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 (Arias A. et al., 2010). La dependencia casi exclusiva de los combustibles fósiles y sus derivados en todo el mundo, ha generado una dispersión de los subproductos de combustión en todas las matrices ambientales, y por ello es relevante su estudio.

Dentro de la amplia gama de contaminantes que existen, se puede distinguir a los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs). Estos compuestos están formados por átomos de carbono e hidrogeno, y constituidos por cientos de sustancias individuales que contienen dos o más anillos bencénicos fusionados. Además, poseen características físico químicas que le otorgan una gran estabilidad molecular: Baja presión de vapor y solubilidad, y altos puntos de fusión y ebullición.

Dentro del grupo de todos los hidrocarburos, los PAHs son los más tóxicos, y representan una fracción de hasta el 20% del petróleo crudo (Arias A., 2008). La gran mayoría de los PAHs se presentan como mezclas complejas en los ambientes, y debido a que muchos de ellos presentan actividad mutagénica y carcinogénica, en las últimas décadas se ha puesto la atención científica sobre 16 PAHs prioritarios.¹

Las fuentes de estos compuestos son en su mayoría antropogénicas (sobre todo a partir del uso de petróleo y sus derivados), aunque también pueden ser naturales (emisiones volcánicas, incendios forestales) y en menor medida fuentes biológicas. En estado gaseoso, o adsorbidos al material particulado del aire, se dispersan a través de la atmosfera a grandes distancias depositándose en el agua y suelo. De esta manera se acumulan en diferentes matrices ambientales por largos periodos de tiempo.

El estudio de estos compuestos en el río Negro, una de las cuencas más importantes de Argentina y la más grande de la Patagonia (Ondarza P. et al., 2012), que drena un área de 140.000 km², utiliza el agua para consumo para más de 400.000 habitantes (INDEC 2010), abastece de agua para riego a más de 90.000 Ha. (Costanzo C. et al., 2015), y utiliza el agua para la industria alimenticia regional, la actividad turístico-recreativa, y recibe efluentes y drenajes agrícolas, industriales, y domésticos en toda la cuenca (DPA, 2015), es de suma

¹ Si bien a finales del S. XVIII comenzó a evidenciarse el potencial cancerígeno de estos compuestos en obreros de deshollinadores, trabajadores del alquitrán o de hornos de carbón, recién a partir de la segunda mitad del Siglo XX la comunidad científica ha estudiado exhaustivamente el efecto de estos contaminantes. Por su parte, la US EPA los incorporó dentro del grupo de los 100 contaminantes prioritarios.

importancia.

El estado ambiental de la cuenca hidrográfica del río Negro está directamente influenciado por las actividades humanas que se desarrollan a partir de este. Entre ellas, la industria petrolera, sobre todo en el Valle Medio donde existe un continuo proceso de avance sobre las chacras de producción frutihortícola. Actualmente existen más de 160 perforaciones de tight gas en el Valle Medio, y algunas han registrado incidentes que pudieron afectar las aguas superficiales del río Negro, así también como las aguas subterráneas y canales que derivan a este². Por ello, es necesario analizar la presencia de hidrocarburos y aditivos utilizados en esta actividad, ya que pueden degradar la calidad del agua del río Negro (Bassani S. et al., 2015).

En este sentido, el presente trabajo es una línea de base ambiental o “screening” en un área sensible del río Negro: Su Estuario. De forma general, dichos ecosistemas tienen la particularidad de ser colectores y concentradores de contaminantes transportados a lo largo de toda la cuenca del río (Perillo M. et al., 2013). Por ello, la sedimentación propia del área de estudio constituye un indicador de lo que sucede a lo largo de los 637 km que recorre el río Negro. Tal diagnóstico, es uno de los tantos elementos que pueden ser considerados para realizar tanto la gestión ambiental del río Negro, como la planificación productiva, social y cultural de la Provincia.

PAHS: FUENTES, TOXICOLOGÍA, Y MARCO LEGAL

Los PAHs son compuestos de particular interés en los estudios integrales de manejo costero. En las últimas décadas, se han realizado diversos estudios sobre las fuentes y la amplia distribución de PAHs en la superficie del suelo y las restantes matrices ambientales (Jiao H. et al., 2017). Sin embargo, existen pocas publicaciones relacionadas a la toxicología de los PAHs en sedimentos (Arias A. H. et al. 2010).

Los PAHs son contaminantes ubicuos que se transportan a escalas globales, debido a mecanismos atmosféricos, fluviales, estuariales y oceánicos (Barletta et al., 2019). Su largo tiempo de vida media (persistencia) y el potencial de bioacumulación y biomagnificación mediante las redes tróficas, son una amenaza para el ambiente (Miglioranza et al., 2013).

Según las propiedades químicas de los PAHs, su abundancia, y toxicidad a partir de los tiempos de exposición, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US

² Atlas de conflictos socio ambientales <https://ejatlas.org/conflict/allen-y-la-extraccion-de-gas-por-fractura-hidraulica>

EPA), la Organización Mundial de la Salud (WHO), la Agencia Estadounidense para las Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (US ATSDR) y la Unión Europea (EU), han considerado a 16 PAHs como contaminantes prioritarios, y han recomendado su inclusión en programas de monitoreo debido a que son los más encontrados en las diferentes matrices ambientales.

Si bien en esta clase existen más de 1000 compuestos diferentes, los 16 PAHs prioritarios son el Naftaleno (Na), Acenaftileno (Ac), Acenafteno (Ace), Antraceno (An), Benzo[a]antraceno (BaA), Benzo[a,e]pireno (BaP), Benzo[b]fluoranteno (BbF), Benzo[g,h,i]perileno (BPE), benzo[j,k]fluoranteno(BjF), Criseno (CHR), dibenzo[a,h]antraceno (DBA), Fluoranteno (FLU), Fluoreno (FL), Indeno[1,2,3-c,d]pireno (IP), Fenantreno (PHE), y Pireno (PY).

Por su parte, la Agencia Internacional de Investigación contra el Cáncer (IARC) estableció un rango de toxicidad para algunos de los compuestos, que ha ido variando con el paso del tiempo, debido al aumento del número y tipo de investigaciones. Según este organismo (2015) un único PAH, el benzo[a]pireno, es clasificado como carcinógeno para el ser humano (grupo 1), tres como probables carcinógenos para humanos (grupo 2A) y diez como posibles carcinógenos para humanos (grupo 2B).

Tabla N° 1: Clasificación IARC por grupo

















GRUPO 1 Cancerígeno	GRUPO 2A Probables cancerígenos	GRUPO 2B Posibles cancerígenos
Benzo(a)Pireno	Dibenzo(a,h)antraceno Dibenzo(a,l)pireno Ciclopenta (c,d) pireno	Criseno Benzo(a)antraceno Benzo(b)fluoranteno Benzo(j)fluoranteno Benzo(k)fluoranteno Dibenzo(a,h)pireno Dibenzo(a,i)pireno Indeno(1,2,3)pireno 5-metilcriseno naftaleno

Fuente: IARC.

Con respecto a las fuentes de los PAHs, se puede distinguir principalmente a las antropogénicas (a partir de la combustión incompleta de combustibles fósiles y materia

orgánica, diversas industrias, automóviles, vertidos) como naturales (actividad volcánica, incendios forestales, y en menor medida algunos procesos metabólicos de ciertos organismos). Sin embargo, la mayor parte de las emisiones de PAHs en todo el mundo son generadas directamente por la actividad humana (Yongyong G. et al., 2014).

Tabla N° 2. Características físico químicas de 16 PAH's prioritarios.

Nombre y abreviatura	Peso Molecular	Fórmula química	Punto de Fusión(C°)	Punto de Ebullición(C°)	Solubilidad (mg/L)	Log K _{ow}
Naftaleno (NA)	128		80	218	31	3.37
Acenaftileno (ACY)	152		92	270	16.1	4
Acenafteno (ACE)	154		96	279	3.8	3.92
Fluoreno (FL)	166		116	295	1.9	4.18
Fenantreno (PHE)	178		101	339	1.1	4.57
Antraceno (AN)	178		216	340	0.045	4.54
Fluoranteno (FLU)	202		111	375	0.26	5.22
Pireno (PY)	202		156	360	0.132	5.18
Benzo(a)antraceno (BaA)	228		160	435	0.011	5.91
Criseno (CHR)	228		255	448	0.002	5.86
Benzo(b)Fluoranteno (BbF)	252		168	481	0.0015	5.8
Benzo(k)Fluoranteno (BkF)	252		217	481	0.0008	6
Benzo (a)Pireno (BaP)	252		179	495	0.0038	6.04
Indeno(1,2,3,c-d)pireno (IP)	276		164	536	Insoluble	6.58
Dibenzo(a,h)antraceno (DBA)	278		267	524	0.006	6.75
Benzo-ghi-Perileno (BPE)	276		277	500	0.00026	6.5

Fuente: Oliva A. L. (2016)

En la Tabla n° 2 se pueden observar las características fisicoquímicas de los compuestos más comunes en el ambiente, y definidos como prioritarios; Como regla general, se puede decir que a mayor peso molecular, mayor persistencia en el ambiente; Sin embargo, los

PAHs livianos poseen mayores grados de solubilidad que los pesados, y por ello pueden resultar más tóxicos en organismos acuáticos y bentónicos. (CCME 2014).

Estos compuestos ingresan a los sistemas acuáticos a través de efluentes industriales, agrícolas y urbanos, tanto a partir de fuentes conocidas y controladas, como de fuentes difusas. La deposición atmosférica de subproductos de la quema de combustibles fósiles y diversos tipos de materia orgánica, se adsorberse al material particulado atmosférico y puede viajar cientos de kilómetros de distancia (de zonas cálidas a frías), hasta su deposición en los cuerpos de agua. Además, los drenajes y relaves urbanos y agrícolas son una fuente directa de PAH's, materia orgánica, y otros contaminantes a los sistemas acuáticos.

Los PAHs que ingresan a los sistemas acuáticos son rápidamente adsorbidos sobre el material particulado, y su destino final estará determinado por numerosos procesos de partición y transporte subsiguientes (Arias et al., 2008). Debido a que la afinidad de los PAHs sobre las fases orgánicas es mayor que sobre agua, los coeficientes de partición entre solventes orgánicos y agua son altos (alto K_{ow}).

Es suma, las afinidades por las fracciones orgánicas en material particulado, sedimentos, y organismos son altos, siendo estas sus principales matrices de destino en los ambientes. En este sentido, muchos autores aseguran que la distribución de los PAHs entre la fase acuosa y particulada, está directamente relacionada con el contenido de carbono orgánico en cada una de ellas (Rodríguez et al., 2015). Sin embargo, esta relación no es concluyente, ya que también hay trabajos donde esta correlación es muy débil. Simpson C. et al. (1996) concluye que la relación lineal entre dichos parámetros es significativa en sitios altamente contaminados (> 2.000 ng/g p.s).

Con respecto a la legislación sobre estos compuestos, es posible afirmar que tanto en la Provincia de Rio Negro como en el País, es muy escasa. Si bien existen tratados internacionales que fueron adheridos por el Estado Nacional, estos solo regulan indirectamente las emisiones o vertidos de muchos compuestos que contienen PAHs. Por ello, resulta necesario establecer límites máximos permisibles para cada uno de los compuestos que se ocupa el presente trabajo.

Igualmente, el Decreto Nacional 831/93³ que reglamenta la Ley Nacional N° 24.051 de residuos peligrosos, toma algunos niveles guías internacionales para la protección de la vida acuática y diversos usos en aguas (OMS, FAO, CCME, EPA, CONAMA), mientras que no existen regulaciones de niveles máximos permisibles para sedimentos, tanto a nivel

³ <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/10000-14999/12830/norma.htm>

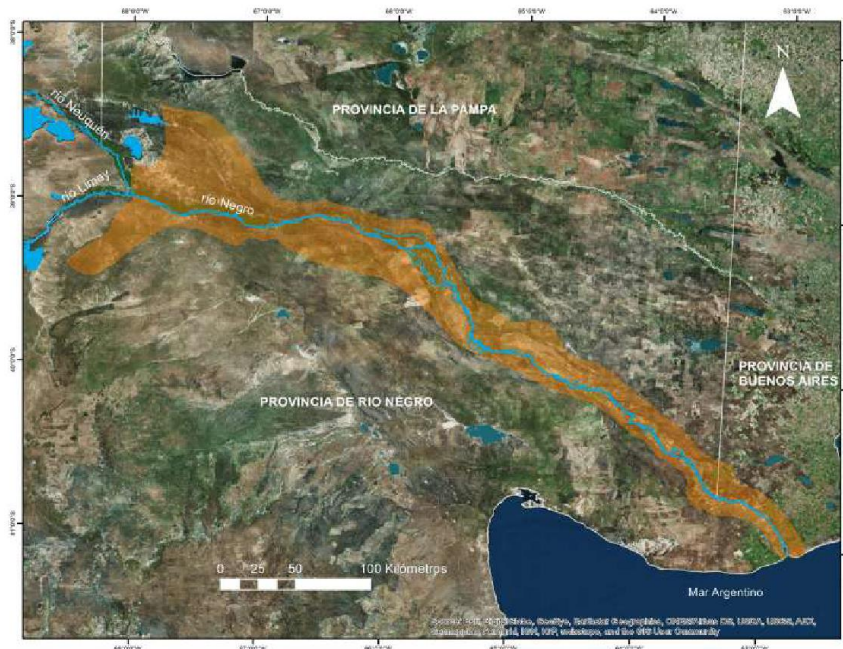
Nacional como Provincial.

Por esta razón, y a fines prácticos y comparativos se tomaran los niveles guías propuestos por el Consejo Ambiental Canadiense (CCME, 1996), y la agencia de protección ambiental de Estados Unidos (EPA), instituciones pioneras de dichas regulaciones a nivel mundial. Además, se tomaran algunos niveles guías propuestos en algunos papers científicos utilizados como base para la determinación de niveles guía en las instituciones antes mencionadas.

EL SISTEMA HIDROGRÁFICO DEL RIO NEGRO

El río Negro nace en la confluencia de los ríos Limay y Neuquén, a 257 m.s.n.m., y desde ese punto recorre gran parte de la Provincia homónima en dirección noroeste-sudeste hasta el Océano Atlántico, con un caudal promedio anual estimado de 700 m³/s en la estación “Primera Angostura”, a 105 km de la desembocadura del río.

Fig. N° 1: Cuenca del río Negro



Fuente: Fabregat E. (2019) Informe río Negro UNRN.

Su cuenca está influenciada por varias obras hidráulicas que comenzaron a construirse

sobre los ríos tributarios a partir de la década del '60, lo que afectó directamente los procesos de sedimentación en toda la cuenca del río Negro. Las obras que en su conjunto se denominan “Diques del Comahue” son los embalses Portezuelo Grande, Los Barreales, Mari Menuco, El Chañar, y el Dique Ballester en el río Neuquén; mientras que el río Limay son los embalses Alicurá, Piedra del Aguila, Pichi Picún Leufú, Chocón, y Arroyito, aportando al sistema de interconexión Nacional una potencia anual media de 13.000 GW, el 35% de la potencia hidráulica Nacional (Malinow, G. 2013).

Los centros urbanos más importantes del Alto valle del río Negro y Neuquén son las ciudades de Cipoletti, Neuquén, Fernández Oro, Allen, y Gral. Roca. La actividad primaria destacada es la frutihortícola, aunque también coexisten pequeñas y medianas empresas industriales: Producción de cerámicos, elaboración de jugos, metalúrgicas, madereras, construcción, textiles, materiales de empaque, y frigoríficos (Fabregat E. 2019).

En las localidades de Fernández Oro y Cipoletti existe además, un proceso lento y sostenido de recambio productivo, de chacras con producción agrícola ganadera hacia la producción de gas y petróleo mediante el proceso de extracción no convencional, más conocido como “*fracking*”. La estación Fernández Oro (EFO) aporta el 20% de tight gas producido por YPF en todo el País, y se ubica en el primer lugar de producción de gas en toda la Provincia de Río Negro⁴.

En el Valle Medio la actividad productiva más destacada es también la frutihortícola, seguido por la producción de forrajes y viñedos, que han ido en aumento sobre todo en los últimos años. La ganadería bovina y ovina junto a la apicultura, también son actividades importantes. Las principales ciudades de este Valle son Choele Choel, Chimpay, Luis Beltrán, Lamarque, y Pomona.

Por su parte, en el Valle Inferior de Río Negro se desarrolla la horticultura, la producción de forrajes, cereales, y frutos. También se desarrolla la producción de carnes, mayoritariamente a partir del ganado vacuno tanto en feedlot como en secano. Este Valle abarca las localidades de Gral. Conesa, Guardia Mitre, San Javier, Viedma, Carmen de Patagones, y el Balneario El Cóndor, donde el río Negro se une al Océano Atlántico.

Por último, en la zona industrial de la ciudad de Viedma existe una variada cantidad de empresas de pequeña, mediana, y gran escala. Entre ellas se puede mencionar al frigorífico de carnes más grande de la Patagonia, así como algunas empresas de materiales de construcción, cerveza artesanal, empaque de frutos secos, cementeras, aserraderos, talleres mecánicos, fábricas de aberturas y marmolerías; conformando así un conjunto de empresas

⁴ Nota diario Río Negro (Sept. 2019) <https://www.rionegro.com.ar/rio-negro-dos-firmas-lideran-la-produccion-1113176/>

en constante expansión.

La Provincia de Buenos Aires comparte con Rio Negro la última parte de la cuenca del río, donde la actividad productiva más destacada es la agrícola ganadera. La producción de forrajes para el ganado mayoritariamente vacuno y porcino, también es una actividad que se desarrolla ampliamente en la margen norte del río.

En síntesis, y además de las actividades antes mencionadas, existen otros impactos al suelo, aire, y agua, en forma multidimensional. En este sentido, las deficiencias de los sistemas de tratamiento de aguas residuales de algunos municipios, e incluso la inexistencia de cobertura del servicio en gran porcentaje de la población, es uno de ellos⁵. De todas formas, vale decir que en los últimos años la cobertura de servicio de desagües cloacales ha recibido una fuerte inversión en varias localidades de la Provincia de Rio Negro⁶. El Plan director de desagües cloacales con vuelvo cero es un hecho altamente positivo en este contexto.

Estas aguas residuales, así como los canales de riego en zonas productivas y las descargas pluviales que colectan todo tipo de residuos de las ciudades, aumentan la concentración de materia orgánica y diversos contaminantes (entre ellos los PAHs) a lo largo de toda la cuenca del río Negro.

EL ESTUARIO

A lo largo del siglo XX el estuario del río Negro tuvo grandes cambios en su composición. La laguna del juncal, que antiguamente formaba parte del mismo, tenía una extensión paralela al río Negro en su margen sur de más de 15.000 Ha. desde la desembocadura hasta el Fuerte de Cubanea, unos 80 km aproximadamente (Rey H. et al., 1981).

En el año 1927, con la construcción de terraplenes que cortaron la entrada de agua a la laguna, esta fue desecándose paulatinamente y así comenzó un proceso de reconversión de uso de tierras hacia la zona que antes ocupaba la laguna. Posteriormente, con la construcción de los embalses y represas asociadas en los ríos tributarios, se redujo considerablemente el caudal anual promedio del río Negro, dando como resultado el curso del río tal como existe actualmente.

⁵ http://www.cofes.org.ar/descargas/info_sector/Censo_2010/CENSO_INDEC_2010_COBERTURA_Hogares_Agua_Potable_y_Des_Cloacales_x_red_x_Pcia.pdf

⁶ <https://www.rionegro.com.ar/paso-clave-para-la-renovacion-del-sistema-cloacal-de-roca-2012178/>

El estuario del río Negro es de tipo mesomareal, debido al rango de mareas que presenta, entre 4.5m. en alta y 0,71m. en baja (Piccolo M. et al., 1997). En relación a su longitud, Soldano F. (1947) observó la influencia del océano Atlántico en el río Negro a 66 km aguas arriba de la desembocadura (endicamiento). Por su parte, Isla (2010) postula que la zona estuarial se extiende más allá de la ciudad de Viedma y Carmen de Patagones. En épocas de caudales máximos del río Negro, la superficie estuarial puede llegar hasta San Javier, a unos 40km de la desembocadura.

El estuario de río Negro es, en este contexto, un área clave para estudiar la influencia y dinámica de los contaminantes en el medio natural, su posible efecto en los organismos acuáticos y bentónicos, y eventualmente en la especie humana.

ANTECEDENTES EN EL TEMA DE ESTUDIO

La mayoría de los estudios ambientales realizados en el río Negro son llevados adelante por las autoridades públicas correspondientes, en este caso el Departamento Provincial de Aguas (DPA) a través del Co.Ca.P.R.Hi (Control de calidad y Protección de Recursos Hídricos) y la Autoridad Interjurisdiccional de la Cuenca (AIC) a través del departamento de Gestión Ambiental.

Si bien a partir de la década del '90 comenzaron a realizar estudios de calidad ambiental, recién a partir del año 2006 se creó el Programa de monitoreo ambiental del río Negro, mediante el cual analizan parámetros fisicoquímicos y microbiológicos, así como la dinámica estacional de algunos contaminantes en todo el río Negro. Si bien existen estudios sobre niveles totales de hidrocarburos en aguas superficiales del río Negro, el único parámetro que se analiza en sedimentos es la concentración de metales pesados.

Con respecto a otros estudios científicos publicados, se puede decir que en líneas generales, la mayor cantidad están relacionados a la contaminación por compuestos orgánicos persistentes y sus derivados (HCH, DDT, PCB, y metales pesados), debido principalmente a la actividad agropecuaria que se realiza en toda la cuenca, además de algunas industrias y canales de desagüe puntuales. Con respecto al estudio de los hidrocarburos, y específicamente al estudio de los PAHs en sedimentos del río Negro, no existe mucha bibliografía al respecto. Particularmente en el estuario no hay trabajos, o al menos no están publicados.

Entre los trabajos que analizaron la concentración de PAHs en sedimentos, se puede

mencionar a Monza L. et al. (2013), donde a partir del estudio de 17 muestras en toda la cuenca del río Neuquén, hallaron únicamente concentraciones de Naftaleno (40 ng/g ps) y Pireno (50 ng/g ps) en la zona de confluencia con el río Negro. Por su parte, López C. (2016) no obtuvo resultados detectables de estos compuestos en 13 muestras de sedimentos en la misma zona. Otro estudio, realizado por la Universidad Nacional del Comahue durante los años 2014-2016 (Loewy R. et. al.), no registró concentraciones detectables de PAHs en 23 muestras a lo largo de cuenca del río Neuquén hasta Confluencia.

Por su parte, en el año 2015 a raíz de un proceso judicial, Prefectura Naval junto a peritos del Cuerpo Médico Forense de la Corte Suprema de Justicia de la Nación realizaron un análisis de aguas en la zona de Confluencia, hallando valores detectables de naftaleno en los 9 sitios de muestreo. Debido a esto, el DPA (2016) junto a los laboratorios del CIATI de Villa Regina y del Ambiental y Agrobiotecnológica del Comahue (CITAAC-UNCO) realizaron otro estudio a partir de la Centro de Investigación en Toxicología toma de muestras en los mismos sitios, hallando valores detectables de PAHs en aguas en solo uno de ellos: Descarga cloacal Cipoletti. Las mismas muestras se analizaron por duplicado, en los dos laboratorios antes mencionados.

Los resultados evidenciaron que ningún compuesto superó los niveles guía establecidos en la legislación Argentina, y su vez podrían ser impactos propios de la descarga cloacal. El CIATI definió concentraciones de Fenantreno 0.54µg/L, Naftaleno 1.49µg/L, Acenafteno 0.07µg/L, y Fluoreno 0.26µg/L., mientras que el laboratorio del CITAAC-UNCO halló concentraciones de Antraceno 0.45 µg/L, Fluoreno 0.20 µg/L y Naftaleno 1.00 µg/L.

Por otra lado, en el año 2018 se realizó uno de los trabajos interdisciplinarios más importantes sobre la cuenca; el “Programa de monitoreo ambiental integral del Río Negro” (Migueles et al., UNRN 2018), que de forma inédita y mediante diferentes proyectos, incorporó matrices de estudio que no se utilizan en los monitoreos regulares de los organismos de control Provinciales. Entre ellos, el estudio específico de PAHs en aguas de toda la cuenca, y en sedimentos cercanos a zonas petroleras.

Los resultados obtenidos concluyen en que existe un ingreso dinámico de PAHs al sistema fluvial, hallándose concentraciones medias en agua de 352,7 ng/L, un mínimo de 27,8 ng/L, y máximo de 1827 ng/L en la zona de Fernández Oro y Allen. El análisis de PAHs en sedimentos en la misma zona, arrojó resultados inferiores: Media 171 ng/g p.s.; Mínimo 28 ng/g p.s.; Máximo 480 ng/g p.s. (Arias A. et al., 2019), lo que en principio no produce efectos negativos considerables a la biota asociada.

HIPÓTESIS

Basándose en antecedentes generales sobre los contaminantes que pueden existir en los cursos de agua como el río Negro, se plantea que el impacto antrópico sobre el recurso y/o el territorio aledaño define un estado dinámico de incorporación de PAHs al recurso, los cuales son transportados y acumulados en sedimentos de fondo, aun en sitios alejados de las posibles fuentes.

OBJETIVOS

Objetivo general

El objetivo principal de este trabajo es realizar un relevamiento y cuantificación de PAHs en sedimentos de la cuenca inferior y estuario del río Negro, evaluando sus presencia, posibles fuentes de emisión y toxicidad asociada para la biota adyacente.

Objetivos específicos

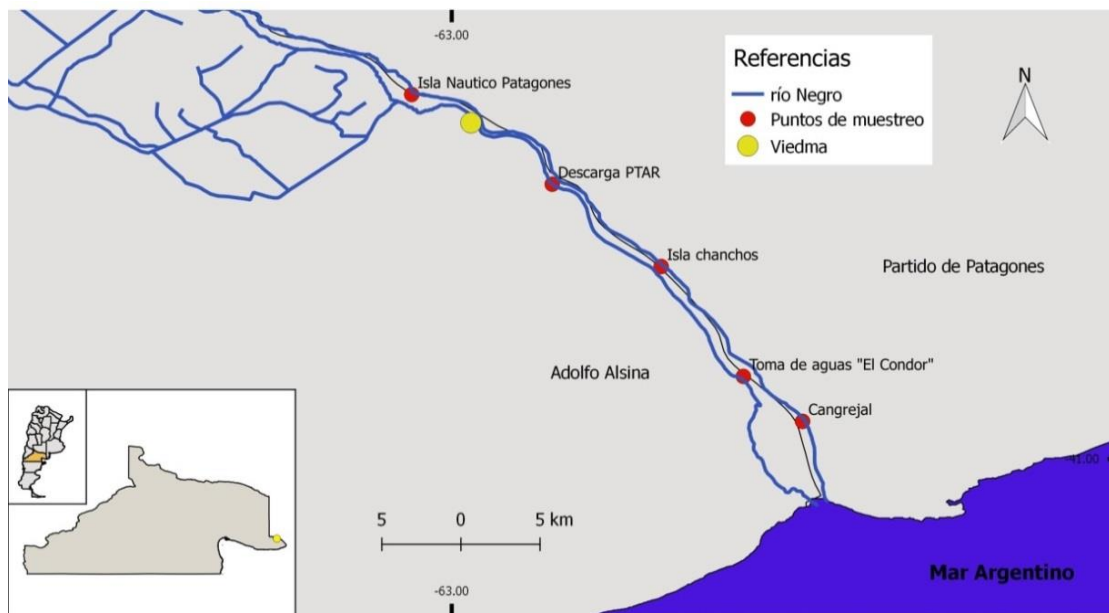
- Evaluar la posible asociación diferencial de PAHs con la Materia orgánica contenida en los sedimentos.
- Distinguir las posibles fuentes de emisión entre pirolíticas o petrogénicas, y su grado de toxicidad equivalente.
- Observar posibles asociaciones entre los usos del suelo costero y las áreas de drenaje asociadas (Land use/Land Cover) y la distribución de los compuestos hallados en las diferentes locaciones estudiadas.
- Contrastar con distintos niveles guía (regulatorios y no regulatorios), incluyendo los resultados en un contexto global.

ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio comprende gran parte del estuario del río Negro, según la clasificación propuesta por Perillo G. (1995), la cual los define según el “límite efectivo de la influencia de las mareas”, es decir el punto donde se produce el endicamiento mareal. En algunos estuarios esta zona puede abarcar cientos de kilómetros, mientras que en el río Negro puede llegar hasta los 30-40 Km río arriba de su desembocadura.

Según las condiciones geográficas, físicas, e hidrogeológicas, dicha zona se puede dividir en un **estuario inferior** (donde el ingreso de agua salada es el factor dominante), un **estuario medio** (zona salobre, de transición) y un **estuario superior** (donde existe un caudal totalmente de agua dulce) siendo su limite el endicamiento mareal producido por las influencia de las mareas altas del océano (Perillo G. et al., 1999).

Figura N°2: Sitios de muestreo



Para la realización del presente estudio se seleccionaron 5 (cinco) sitios de muestreo, abarcando al menos una muestra de cada segmento del estuario. Para ello se utilizó una embarcación de Prefectura Naval durante las horas de marea baja. El criterio elegido para la toma de muestras fue principalmente la búsqueda de sedimento con el mayor porcentaje de material fino posible (arcillas), ya que estas partículas retienen una mayor cantidad de contaminantes orgánicos como los PAHs. Según las recomendaciones de la Agencia de protección ambiental (EPA, 2001) el objetivo en la toma de muestras para este tipo de análisis es la recolección de sedimentos con un porcentaje de limo/arcilla >30%.

Tabla N° 3: Área de estudio y sus características.

Sitio	Area de estudio	Latitud	Longitud	Descripcion
NTCO	Estuario Superior	40°47'35.49"S	63° 1'21.52"O	Isla, vehiculos acuáticos a motor
PTAR	Estuario Superior	40°50'38.76"S	62°56'34.62"O	Planta de tratamiento de aguas residuales
CHC	Estuario Medio	40°53'26.83"S	62°52'51.82"O	Chacras productivas. Canal intermareal
CDOR	Estuario Medio/Inferior	40°57'10.80"S	62°50'3.90"O	Islote frente a proyecto inmobiliario y toma de agua.
BLZA	Estuario Inferior	40°58'42.66"S	62°48'2.82"O	Costa virgen, juncales

Además, las muestras se recolectaron en sitios donde puede observarse la sedimentación natural del río, es decir sin influencia antrópica (dragado, movimiento de suelos, obras).

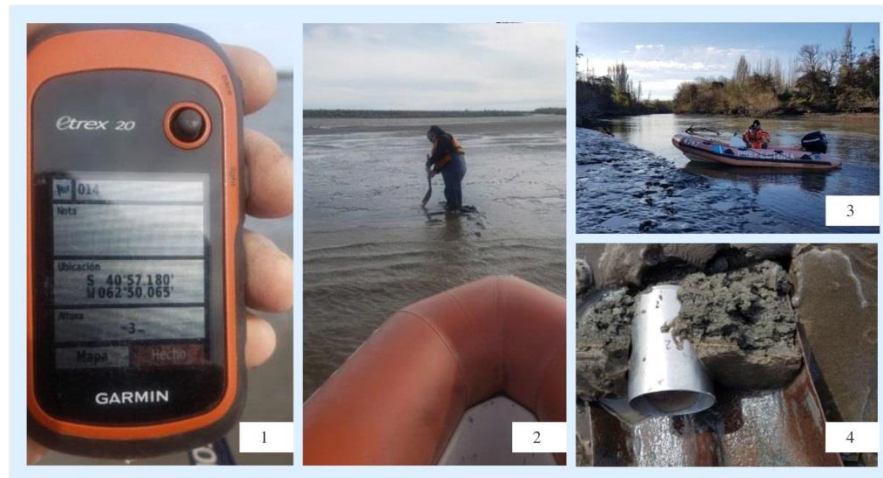


Foto 1: Gps mod. Etrex20. 2: Sitio "CDOR". 3: Embarcacion Prefectura. 4: Detalle sedimento.

METODOLOGÍA

La recolección de muestras se realizó con un cilindro "Core" de aleación metálica de 5cm. de diámetro, una pala, y frascos de vidrio lavados previamente con Hexano. Los sedimentos superficiales fueron recolectados hasta una profundidad de 8 cm y se almacenaron en frascos rotulados en heladera portátil a -5°C hasta la llegada al laboratorio. Allí se homogeneizaron con espátula, se separaron la muestras en mitades, y luego fueron colocados en freezer (-18°C) hasta su procesado en los laboratorios del Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-CONICET) Bahía Blanca.

Cada mitad de muestra fue secada químicamente (liofilizada), y procesada para determinar

el contenido de PAH's. Con la otra mitad, se calculó el contenido de humedad, materia orgánica, y granulometría.

HUMEDAD Y MATERIA ORGÁNICA

Para la cuantificación de humedad y M.O. se siguió el método gravimétrico “Lost off ignition” (LOI) propuesto por Schulte & Hopkins (1996). Se pesaron 10 g de muestra en crisoles, y se colocaron en estufa a 105 °C durante 24 h. Luego, por diferencia de peso, se obtuvo el porcentaje de humedad de las muestras. Posteriormente se colocaron los crisoles en una mufla a 450 °C, durante 4 h. Se transfirieron a un desecador y luego de enfriarse se registró el peso nuevamente. El cálculo de MO se realizó por diferencia de peso en las distintas temperaturas, según el siguiente calculo:

$$\% \text{ MO} = ((\text{peso } 105 \text{ }^{\circ}\text{C} - \text{peso } 450 \text{ }^{\circ}\text{C}) * 100) / \text{peso } 105 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

GRANULOMETRÍA

Para el análisis de granulometría se utilizó un equipo “Mastersizer hydro 2000”, el cual determina el tamaño de partícula por difracción láser en medio acuoso. Se utilizaron 2g de muestra homogeneizada en un vaso de precipitados y se añadió peróxido de hidrogeno al 50% a cada una. Posteriormente se colocaron las muestras en estufa a baja temperatura, por 8hs. Luego se procesó cada muestra en el equipo antes mencionado.

LIOFILIZACIÓN

Se congelaron las muestras ya homogeneizadas en balones de vidrio, y se colocaron en el equipo durante 48hs. La humedad contenida en los sedimentos se elimina a través del proceso de sublimación mediante la utilización de NaPO₄. Luego de este proceso, cada muestra puede ser extraída en dispositivos soxhlet y procesada para la detección de PAHs.

ANÁLISIS DE PAHS

Las muestras se procesaron según protocolos estandarizados EPA 3540C⁷ y IOC N° 20 (UNEP, 1992), en los laboratorios del Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), CONICET, Bahía Blanca. Cada muestra fue mortereada, pesada (5g.), e introducida en cartuchos de celulosa para su extracción en dispositivos Soxhlet utilizando una mezcla Hexano/Acetona 1:1, a velocidad de un ciclo cada 4 minutos, durante 8 horas. Posteriormente, el volumen de los extractos se redujo mediante roto evaporador (Rotavap Bucchi) hasta aproximadamente 5 ml. La temperatura del agua utilizada fue de 40° C, a una velocidad de rotación de 90 vueltas/min. y presión entre 45-60 mm. Hg.



Foto 1: Sedimento liofilizado. 2: Sedimento mortereado. 3: Dispositivos Soxhlet para extracción.

Con el objetivo de eliminar impurezas y compuestos polares que dificulten la posterior lectura cromatográfica, se realizó el proceso de *Clean up* de cada muestra, mediante columnas de vidrio de 1 cm. de diámetro rellenas con 1 mg. de lana de vidrio, 10 g. de silica y 5 g. de alúmina desactivadas al 5% con agua. Luego de la siembra de los extractos en las columnas, los PAHs fueron eluidos con 70 ml de hexano-Diclorometano (7:3). Posteriormente se evaporó cada extracto bajo corriente de N₂ de alta pureza hasta 1 ml. en viales cromatográficos.

⁷ <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3540c.pdf>

En cuanto al control de calidad del proceso, todo el material empleado fue lavado previamente con detergente no iónico y enjuagado con agua destilada. El material de vidrio fue secado en estufa a 100°C. y antes de su utilización se realizaron tres enjuagues con solventes orgánicos (hexano-acetona). Además se utilizó un blanco de procesamiento siguiendo el mismo procedimiento que las 5 muestras analizadas. Todos los solventes empleados fueron de calidad cromatográfica.



Foto 1: Roto evaporador. 2: Clean up. 3: Evaporación con N₂. 4: Viales. 5: Proceso de clean up.

ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

Las muestras se analizaron mediante cromatografía gaseosa capilar y espectrometría de masas con equipos GC Agilnet 5977A MSD/MS Hewlett–Packard 5972. La columna utilizada en el cromatógrafo fue HP–5MS (fase apolar), 30 m. de longitud; 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 µm el espesor de capa. El gas acarreador utilizado fue Helio. El espectrómetro de masas fue operado en modo SIM (del inglés "selected Ion Monitoring"; 70 eV). Las muestras fueron inyectadas en modo "splitless" y el programa de temperaturas

utilizado es 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. Cada PAH es confirmado mediante su tiempo de retención y la abundancia de sus iones de cuantificación en relación a los obtenidos por estándares auténticos de PAHs certificados.



Foto 1: Extracción del vial. 2: Cromatógrafo Agilent 5977A en proceso. 3: Inyección de extracto en Cromatógrafo.

Los PAHs evaluados son: Naftaleno (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), Indenopireno (IP). La cuantificación se realiza mediante el método de estándar interno, utilizando un grupo de PAHs deuterados. Para el control de calidad durante el análisis, se utilizaron blancos instrumentales y material certificado de referencia (sedimento, SRM-NIST 1944).

El límite de detección del método es 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.

Una vez realizada la curva de calibración a partir de los PAHs deuterados Naftaleno_{d12}, Acenafteno_{d10}, Fenantreno_{d10} y Criseno_{d12} y obtenidos los cromatogramas correspondientes de cada muestra, se puede calcular la concentración individual de cada PAHs a partir de la

superficie que ocupa la señal provista en el cromatograma, y su relación con la curva patrón. Las curvas fueron ajustadas mediante la técnica de Mínimos Cuadrados Ordinarios, obteniendo valores de $R^2 > 0.97$ para todos los PAHs.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

MATERIA ORGÁNICA Y GRANULOMETRÍA

Al analizar la concentración de PAHs en sedimentos es necesario evaluar algunas características importantes de la matriz, como el contenido de materia orgánica y granulometría, ya que la concentración de contaminantes está influenciada por estas variables. En general, los sedimentos con fracciones mayoritarias finas pueden adsorber y sustentar mayores concentraciones de PAHs que los sedimentos arenosos (Arias A. 2008).

La gran superficie específica de las arcillas y limos finos, es un espacio donde se produce la adsorción de materia orgánica y moléculas no polares asociadas como los PAHs. El contenido de materia orgánica es un parámetro muy importante a tener en cuenta, ya que por sus características de lipofilicidad e hidrofobicidad, los PAHs tienden a adsorberse en aquellos sedimentos que presentan mayor contenido orgánico (Oliva A. 2015). Igualmente, esta relación lineal entre dichos parámetros es significativa en sitios altamente contaminados (Simpson C. et al., 1996).

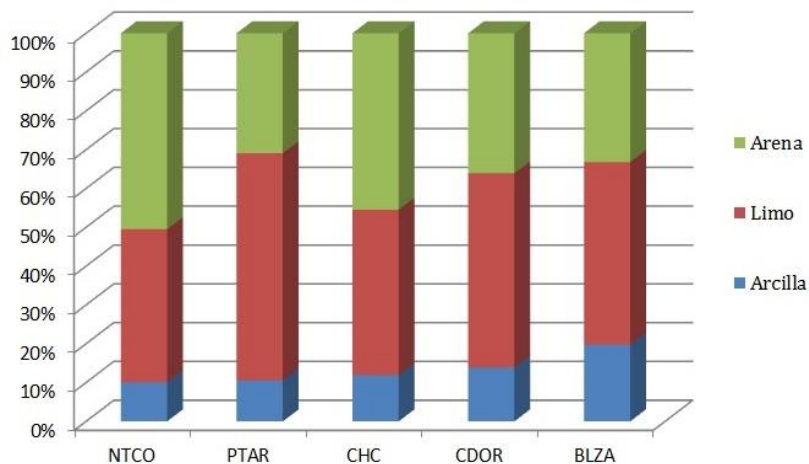
El contenido de materia orgánica hallado en cada una de las muestras se ubicó en el rango entre 2,14 y 4,72%. En líneas generales, se puede evidenciar un aumento gradual desde NTCO hasta BLZA, con la salvedad del sitio PTAR, el cual puede contener altos niveles que salgan de esta progresión lineal debido a que en principio, puede estar relacionado a efectos antrópicos directos.

Tabla N° 4: Granulometría por sitio

Sitios	Arena %	Limo %	Arcilla %	M.O. %
NTCO	50,49	39,48	10,03	2,14
PTAR	30,89	58,57	10,55	3,92
CHC	45,46	42,67	11,87	2,75
CDOR	36,06	50,07	13,87	4,03
BLZA	33,18	47,06	19,76	4,72

Para evaluar la relación entre la concentración de PAHs y el contenido de materia orgánica se utilizó el coeficiente de correlación de Spearman, que arrojó un resultado de $r=0,1385$. Esto evidencia una escasa relación entre las dos variables, lo que en principio podría indicar un estado de no equilibrio en los procesos de sorción-desorción entre los PAHs y el contenido de Carbono en los sedimentos. Si bien algunos autores postulan que existe una relación lineal entre estos dos parámetros otros no han podido establecer tal relación o ha sido muy débil (Oliva A. 2015). Esto evidencia que las conclusiones sobre esta relación no son definitivas.

Fig. N° 3: Granulometría por sitio

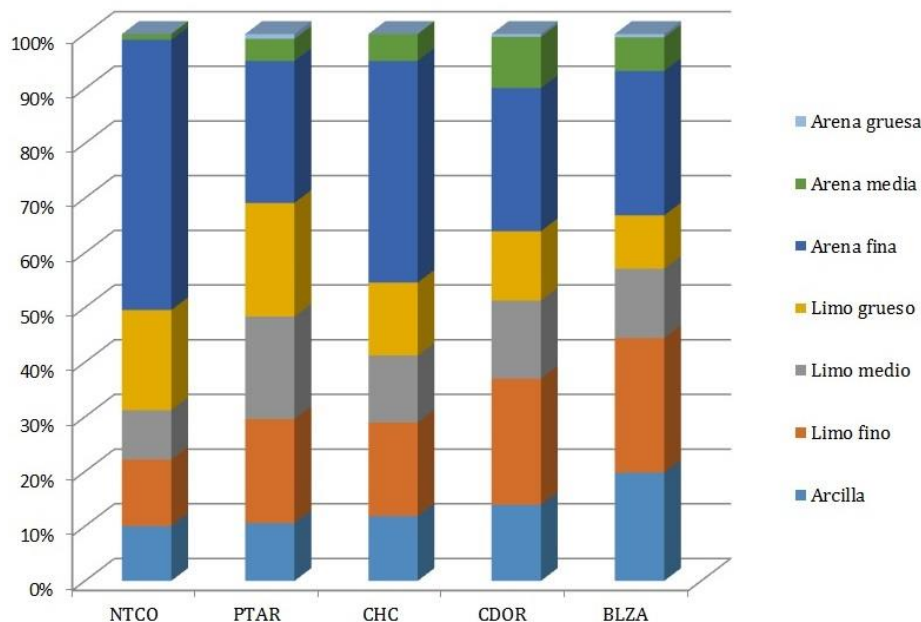


Con respecto a la granulometría, y según las recomendaciones de la EPA (2001) para la toma de muestras en sedimentos superficiales, se puede decir que el total de los sitios de muestreo presentan en promedio, una proporción de limo y arcilla mayor al 60%. Desde el

sitio NTCO hasta BLZA, la fracción de limo y arcilla son predominantes sobre la fracción arenosa. Tanto el contenido de materia orgánica, como el porcentaje de material fino de sedimento, arrojaron una evolución similar a lo largo del estuario: Desde NTCO a BLZA, a mayor contenido de material fino, mayor contenido de materia orgánica.

Todas las muestras presentaron tamaños de partículas inferiores a los 2mm (arena gruesa). Dicha fracción presentó mayoritariamente partículas finas (entre 0,063-1mm.), y tal como postula Isla F. (2010), el contenido de arena en los sedimentos del estuario disminuye gradualmente hacia la desembocadura. De manera inversa, la fracción limosa aumenta gradualmente hacia el tramo final del río mediante la incorporación de limos finos, concentrando la mayor abundancia entre los diferentes tamaños de limos encontrados. En el 80% de las muestras, la fracción fina es preponderante.

Fig. N° 4: Granulometría detallada

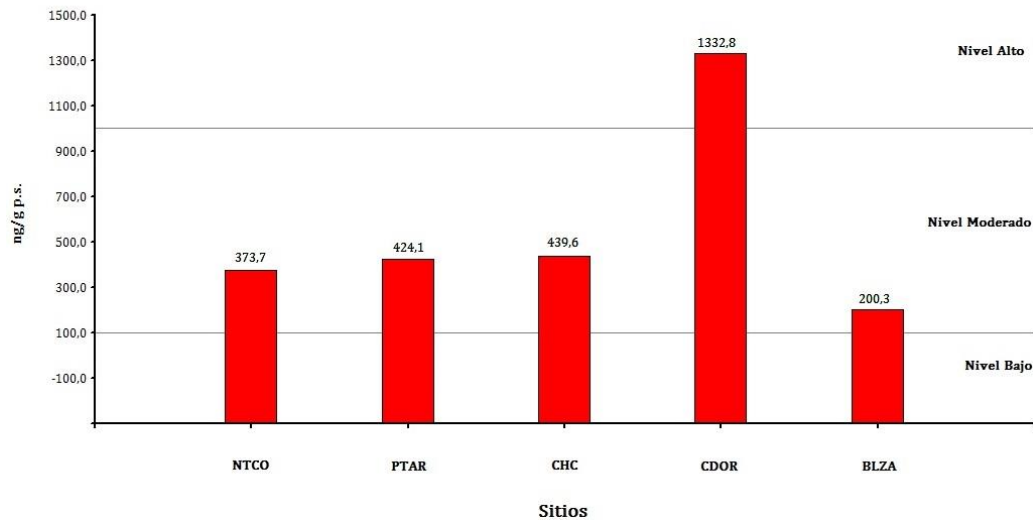


HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICICLICOS

Todos los sedimentos analizados en el estuario del río Negro presentaron cantidades detectables de PAHs, hallándose un rango de concentraciones totales desde 200,32 a 1332,76 ng/g p.s., a una concentración media de $554,95 \pm 424,06$ ng/g p.s de sedimento. Los compuestos que presentaron mayor dominancia fueron el Acenafileno (Ac) y

Naftaleno (Na), en ese orden, con mínimos de 39,04 y 39,64 ng/g, y máximos de 100,33 y 483,46 ng/g respectivamente. A su vez, el máximo registrado para el naftaleno, es la mayor concentración hallada entre todos los compuestos.

Fig. N° 5: PAHs totales por sitio



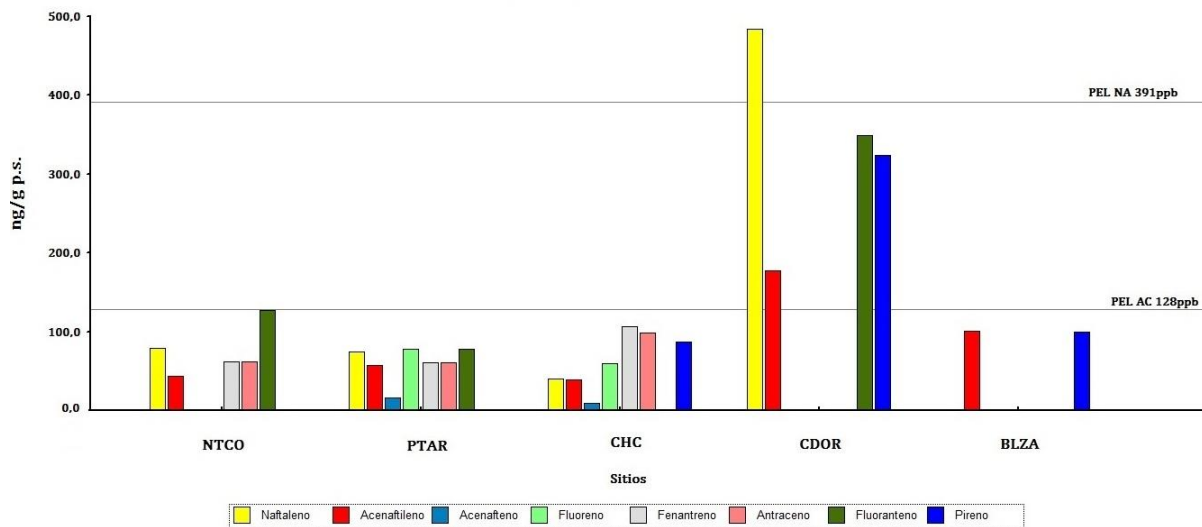
El 88% de los compuestos hallados pertenecen al grupo PAHs de bajo peso molecular (LMW), como el Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Fluoranteno, y Antraceno; mientras que las especies de alto peso molecular (HMW), Benzo-a-antraceno, Criseno, Benzo-b-Fluoranteno, Benzo-k-Fluoranteno, Benzo-a-Pireno, Indeno-1,2,3-pireno, Dibenzoantraceno, y Benzo-ghi-perileno, no presentaron niveles detectables. El único compuesto hallado dentro de este grupo fue Pireno.

Con respecto a la concentración total de PAHs de cada muestra, Baumard et al. (1998) propuso una clasificación basada en sus contenidos de PAHs, diferenciando algunos niveles de contaminación: **Contaminación baja** o de “background” (10-100 ng/g), **moderada**, hallados en general en zonas portuarias y costeras urbanizadas (100-1000 ng/g), **alta**, con probables procesos de introducción crónica de estos contaminantes en los sistemas (1.000-10.000 ng/g) y **muy alta**, con proceso de contaminación severos (> 10.000 ng/g).

En el Fig. N° 5 se puede observar que únicamente en el sitio CDOR se registraron niveles altos de contaminación, mientras que los demás sitios se encuentran dentro del rango de contaminación moderada.

Con respecto a las concentraciones individuales de los PAHs, y según los valores guías de calidad de sedimentos para la protección de vida acuática (CCME), solo Naftaleno y Acenaftileno superaron el PEL (Probable effect level), con máximos de 483,4 y 177, 1 ng/g. p.s. respectivamente. El PEL indica el nivel por sobre el cual se espera que los efectos biológicos ocurran con frecuencia. A su vez, estos valores se registraron en la misma muestra (“CDOR”), que junto a los valores máximos de Pireno 323,2 ng/g y Fluoranteno 348,8 ng/g, representan en forma conjunta el sitio con mayor concentración de PAHs en todo el estuario.

Fig. n° 6: Detalle PAHs por sitio (CCME)



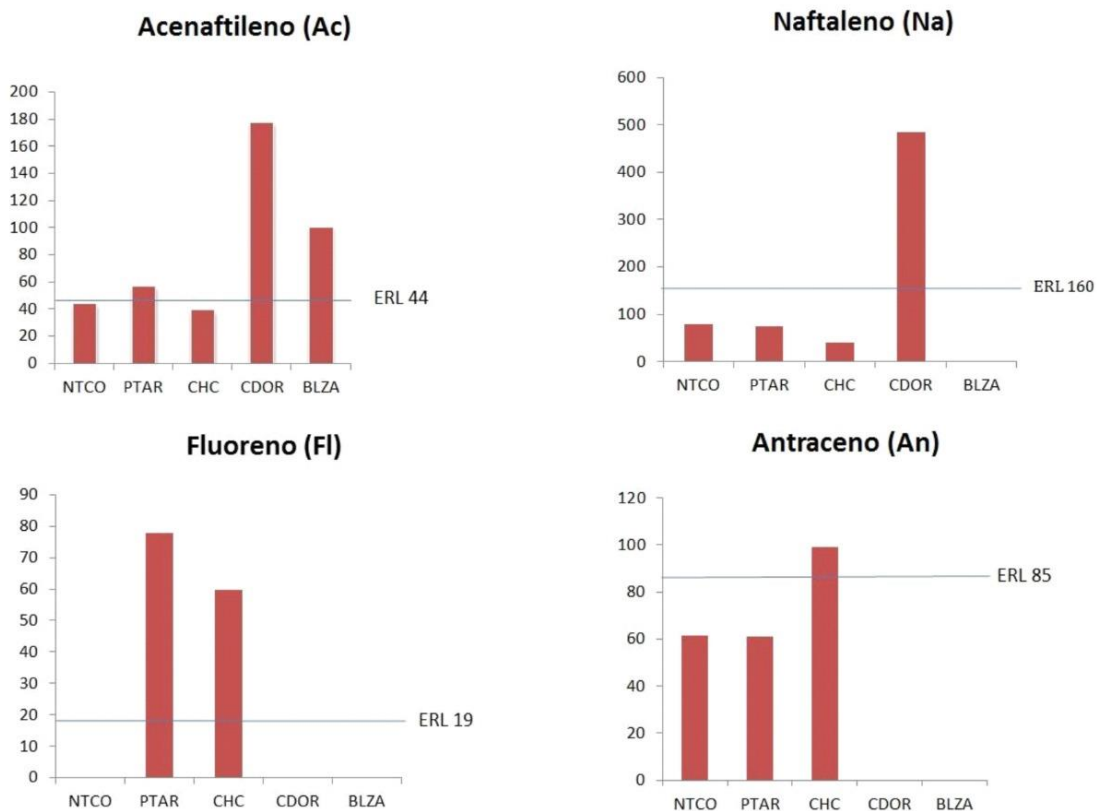
De forma similar, la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA) de los Estados Unidos, basados en la clasificación propuesta por Long E. et al. (1995), a partir del estudio de una especie de anfípodos (*Hyaella azteca sp.*) y el grado de toxicidad que producen los PAHs en dichos organismos, se definieron los rangos de toxicidad:

ERL (“Effect range low” o rango de efectos bajos): Concentraciones de PAHs mayores a este valor usualmente presentan efectos adversos. Por debajo de estos valores eventualmente existen efectos negativos.

ERM (“Effect range medium” o rango de efectos medios): Concentración de PAH’s por sobre este valor frecuentemente presenta toxicidad de leve a aguda, según las diversas mezclas de contaminantes y su concentración.

A partir de esta información de niveles guías es necesario evaluar en qué grado los contaminantes encontrados afectan al ambiente o influyen en la toxicidad de las especies (Wenning J. et al., 2006). Como un primer acercamiento a las concentraciones halladas de cada PAHs, y su relación con los niveles guía antes mencionados, es posible decir que algunos superaron el nivel de efectos bajos (ERL), mientras que en ninguna ocasión superaron el nivel de efectos medios (ERM). En suma, el 80% de los sitios superó al menos una de las concentraciones individuales de PAHs propuestas en las guías para sedimentos.

Fig. n° 7: Rango de efectos bajos (ERL) de PAHs



El único compuesto que registró concentraciones detectables en todos los sitios fue el Acenaftileno (AC), y en el 60% de los casos superó los niveles guía internacionales (NOAA, EPA). El otro compuesto con mayor abundancia es Naftaleno (NA), registrando concentraciones detectables en el 80% de las muestras, aunque solo en el sitio CDOR superó los niveles guías (PEL-CCME). Por su parte, el compuesto Fluoreno (FL) registro concentraciones únicamente en dos sitios, de las cuales ambas superan el ERL (NOAA). El

compuesto Antraceno (AN) registro concentraciones detectables en el 60% de los sitios, de los cuales solo uno supera el ERL (NOAA).

Con respecto a las fuentes de los PAHs hallados en este trabajo, se puede decir que en principio la estructura química de cada compuesto puede brindar información sobre el origen de los PAHs, pero también es posible utilizar algunos índices moleculares que permiten estimar con mayor precisión las fuentes de los mismos. De todas formas, mientras mas muestras se analicen, se podrá establecer un diagnóstico más cercano a la realidad. En este caso se utilizaron los índices Fluoranteno vs Fluoranteno + Pireno (Fl/202) y Antraceno vs Antraceno + Fenantreno (An/178). Además, se utilizó el índice LMW/HMW para las 5 muestras estudiadas.

ÍNDICES MOLECULARES

Los índices moleculares son tradicionalmente utilizados para determinar las fuentes de los PAHs, clasificar las muestras por ubicación, y estimar la importancia de los PAHs derivados de procesos de combustión o derivados del petróleo (Yunker, et al., 1999). Los índices miden el aumento en la proporción de los isómeros menos estables y/o cinéticamente favorecidos en condiciones de alta energía en relación a los isómeros termodinámicamente favorecidos (más estables), según el peso molecular de cada compuesto. Mientras que los primeros son mayoritariamente derivados de la combustión (pirolíticos), los termodinámicamente favorecidos son los derivados del petróleo (Oliva A. 2015).

En este caso se utilizaron los índices Fluoranteno/Fluoranteno + Pireno (Fl/202), Antraceno/ Antraceno + Fenantreno (An/178). También se realizó el índice relativo al peso molecular de los compuestos (LMW/HMW), donde los PAHs de bajo peso molecular (LMW) son Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, y Fluoranteno; y los PAHs de alto peso molecular (HMW) son Pireno, Benzo-a-antraceno, Criseno, Benzo-b-Fluoranteno, Benzo-k-fluoranteno, Benzo-a-Pireno, Indeno.1,2,3-pireno, Dibenzoantraceno, Benzo-ghi-perileno.

Índices de Fl/202 menores que 0,40 usualmente indican la presencia de fuentes petrogénicas (diesel, carbón, etc); entre 0,40 y 0,50 indican fuentes pirolíticas a partir de la combustión de petróleo, aceites, y combustible de vehículos. Los índices mayores a 0,50 pueden ser atribuidos a la combustión de pastos, madera o carbón. (Yunker, et al., 2002). En cuanto a los índices de An/178, índices menores a 0,10 indican presencia de petróleo, y

mayores a ese valor indican combustión de diversos tipos de materia orgánica. Para el índice LMW/HMW valores menores que 1 indican origen pirolítico y mayores a ese valor indican origen petrogénico (Yuam D. et al., 2001).

Tabla n°5: Resumen índices moleculares

Índices	Origen Pirolítico	Origen Petrogénico
FL/202	> 0.40	< 0.40
AN/178	> 0.10	< 0.10
LMW/HMW	< 1	> 1

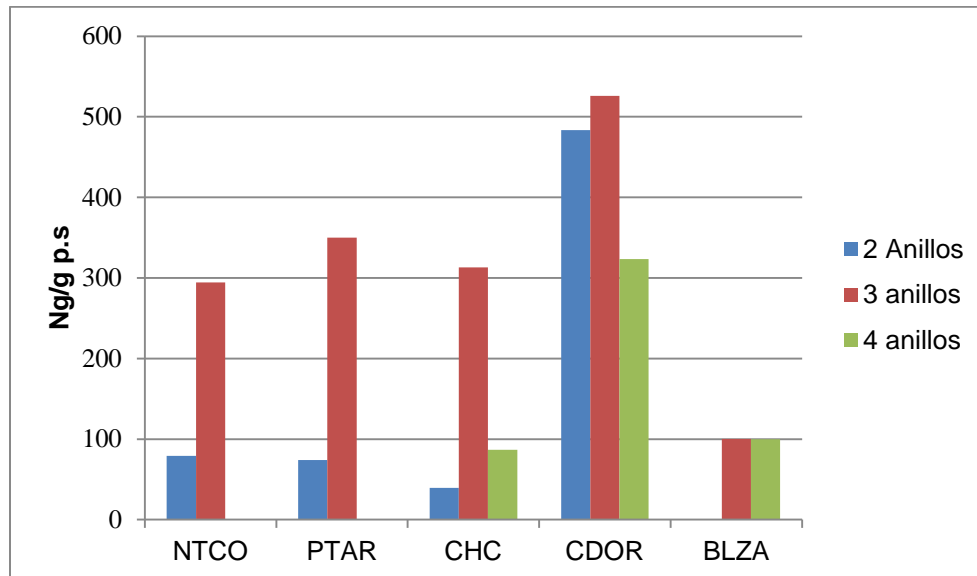
Es necesario tener en cuenta que para calcular los índices se requiere la existencia de pares de compuestos, y que algunas muestras no los contienen. La utilización de índices permite estimar las fuentes de los compuestos hallados, y su aproximación a la realidad será mayor, mientras mayor cantidad de muestras se estudien, además de su variación estacional.

Según los índices calculados para los 5 sitios de muestreo de este trabajo, se puede decir que las fuentes de los PAHs son mayoritariamente pirolíticas, a partir de la quema de materia orgánica, pastos, o madera. Por su parte, el sitio CDOR arrojó concentraciones totales de PAHs mayores a los demás sitios, y por lo tanto demuestra una diferencia a tener en cuenta para su análisis. Los índices evidencian la presencia de fuentes pirolíticas, y se puede sugerir que existe también un ingreso de PAHs provenientes de la combustión de aceites y/o combustibles. A su vez, es la muestra con mayor concentración de Naftaleno.

Para complementar este análisis, se puede observar el perfil de anillos de los compuestos hallados en cada sitio. De esta manera, se evidencia un patrón similar de anillos en NTCO, PTAR, y CHC, mientras que se altera en CDOR. En principio, esto puede estar dado por un ingreso puntual de contaminantes en este sitio, y posiblemente de forma eventual, sobre todo si se tiene en cuenta que la concentración hallada de Naftaleno en este sitio fue la más alta de toda la serie, y este compuesto es el más volátil y soluble de los 16 PAHs.

Se puede sugerir además, que los compuestos más volátiles (Naftaleno, Acenaftileno) se degradan en el último sitio de muestreo (BLZA), ya que además, este sitio es el más cercano al Océano Atlántico, y por lo tanto puede estar influenciado por los efectos del mismo, así también como de la actividad de diferentes organismos acuáticos y bentónicos. Se puede decir también, que es un sitio con baja o nula presión antrópica directa.

Fig. N° 8: Perfil de anillos bencénicos por sitio



EQUIVALENTES DE BENZO (A) PIRENO

Dentro del grupo de PAHs con potencial carcinogénico, el Benzo-a-Pireno (BaP) es el más estudiado por sus características tóxicas, y del cual se cuenta con suficiente evidencia para clasificarlo como carcinogénico humano (IARC, 2010). Debido a esto, el compuesto BaP es utilizado como prototipo toxicológico, evaluando el potencial tóxico de los otros PAHs en base a factores de equivalencia basados en BaP (TEFs).

Si bien el compuesto BaP no presenta niveles detectables en ninguna de las muestras en este trabajo, es necesario calcular el potencial toxicológico total que presentan los demás PAHs. Siguiendo este criterio, se calcularon los equivalentes tóxicos del BaP (TEQ BaP) para cada sitio según la siguiente fórmula:

$$\text{TEQ BaP} = \sum ci \times \text{TEF}$$

ci es la concentración de cada PAH individual (ng/g, p.s.) TEF es el factor de equivalencia tóxica (Nisbet & Lagoy 1992)

Tabla n°6: Factores de toxicidad equivalente

PAHs	TEF	Referencia
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

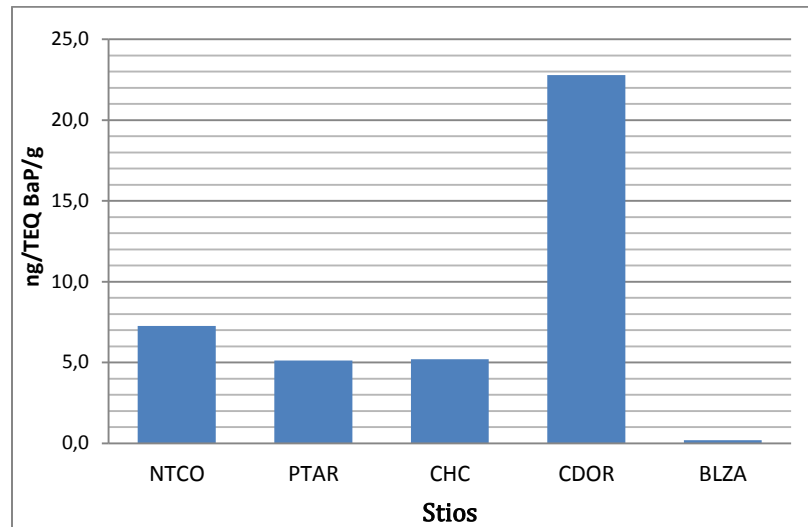
Ref: 1: Larsen & Larsen (1998) 2: Nisbet & Lagoy (1992)

La tabla N° 7 muestra los valores de PAHs hallados en los sedimentos expresados como TEQ BaP. Las concentraciones totales de TEQ-BaP (sumatoria de los 16 TEQ-BaP) calculadas para las 5 muestras de sedimentos analizadas variaron desde 0,20 hasta 22,78 ng TEQ-BaP/g p.s. de sedimento.

Tabla n° 7: Valores de TEQ BaP por sitio

NTCO	PTAR	CHC	CDOR	BLZA
7,3	5,116	5,202	22,78	0,2

Fig. N° 9. PAHs totales expresados en equivalentes de BaP



A fin de comparar los resultados obtenidos en este trabajo, se tomaron valores de TEQ BaP de otros ríos de Argentina y el mundo, lo que en principio evidencia que existe un bajo grado de toxicidad equivalente de BaP en el área de estudio del río Negro. Sin embargo, el sitio CDOR arrojó el mayor nivel y por ello se requieren mayores estudios en dicha zona.

Tabla n° 8: Valores de TEQ-BaP de diferentes sitios

Sitio	TEQ-BaP (ng/g)	Referencia
Estuario río Negro, Argentina	0,2 - 22,78	Este estudio
Estuario Bahía Blanca, Argentina	0,01 - 1632	Arias A. et. al. 2010
Río San Antonio, Argentina	49,4	Cataldo D. et. al 2001
Río Reconquista, Argentina	178,9	Cataldo D. et. al 2001
Río Luján, Argentina	125,27	Cataldo D. et. al 2001
Río Yamuna, Dheli, India	263,3	Agarwal, et al. 2010
Río Warri, Ubeji, Nigeria	48,4	Agarwal, et al. 2010
Río Aojian, Wenzhou, China	18 - 35	Jianwang, et al. 2010

RELACIÓN CON OTROS ESTUARIOS:

La concentración de contaminantes hallada en este trabajo necesariamente debe compararse con otras áreas de nuestra región y el mundo. Por ello, se seleccionaron algunos trabajos sobre otros estuarios y áreas con diversas fuentes de contaminación antrópica. Si bien existe una amplia diversidad de escenarios estudiados, y difícilmente se encuentren las mismas características del río Negro en otros estuarios, la comparación con estos puede brindar información importante.

Vale aclarar además, que la mayoría de estos sitios están influenciados por actividades antrópicas fuertes, ya sea por grandes centros urbanos, áreas industriales, puertos, etc., como también con diversas actividades económicas y recreativas. En este sentido, el estuario de río Negro podría ser uno de los que menos presión antrópica posee, ya que las actividades que se desarrollan en su cuenca no son de la misma envergadura que en los demás estuarios.

Tabla n° 9: Concentración de PAHs en diferentes estuarios:

Sitio	[ng/g]	Referencia
Estuario Río Negro, Argentina	200 - 1.332	Este estudio
Estuario Bahía Blanca	103.4 - 2.000	Arias A. et. al. 2008
Estuario del Río de la Plata, Argentina	3 - 2.120	Colombo et al. 2006
Estuario Mersey, Reino Unido	626 - 3.766	Vane et al. 2007
Estuario Yangtze, China	85 - 620	Hui et al. 2009
Estuario Chao Phraya, Tailandia	30 - 724	Boonyatumanond et al. 2006
Estuario Hangbu, China	140 - 1.980	Chen R. et. al. 2014
Estuario Tangyang, China	144 - 1.080	Chen R. et. al. 2014
Estuario Goiana, Venezuela	0.006 - 156	Arruda Santos R. 2018

CONCLUSIONES

En líneas generales, se cuantificaron 16 PAHs prioritarios en sedimentos de la cuenca inferior y estuario del río Negro, evaluando las posibles fuentes de emisión y estimando la toxicidad asociada. Según las concentraciones de PAHs halladas en la fase sedimentaria, es posible afirmar que existe un ingreso dinámico de estos compuestos al sistema hidrográfico del río Negro.

Si bien la mayoría de los casos registraron niveles moderados de contaminación, un sitio evidenció niveles altos (CDOR) de acuerdo a la clasificación propuesta por Baumard (1998), pudiendo estar asociado a impactos puntuales cercanos al área de referencia, en principio debido al uso del suelo costero. Igualmente, la concentración hallada se encuentra cercana al límite inferior de dicho rango, por lo que en principio afectaría levemente a la biota y organismos bentónicos.

Los compuestos Acenaftileno, Naftaleno, Fluoreno y Antraceno excedieron los umbrales del rango de efectos bajos (ERL), mientras que ningún compuesto excedió el rango de efectos medios (ERM) establecidos por normas internacionales para sedimentos en cursos de agua dulce (NOOA). Estos compuestos pertenecen al grupo de PAHs livianos, y en comparación con los PAHs pesados, presentan niveles de solubilidad altos. Esa cualidad, junto a la posibilidad frecuente de generar impactos a la biota asociada, podría influenciar negativamente el desarrollo de especies acuólicas, que además generan el proceso de biomagnificación de los contaminantes a lo largo de las cadenas tróficas.

Con respecto a las fuentes de los PAHs calculadas a partir de los índices moleculares utilizados, se evidenciaron resultados donde se puede estimar que las fuentes de PAHs son mayoritariamente pirolíticas, a partir de la quema de combustibles fósiles, madera, carbón, o materia orgánica. En síntesis, se hallaron valores altos en el sitio CDOR, que pueden estar relacionados a ingresos puntuales y eventuales dependientes de los usos del suelo costero y las áreas de drenaje asociadas.

Otra característica importante a tener en cuenta en el análisis de PAHs, es la toxicidad equivalente de Benzo-a-Pireno. En suma, es posible afirmar que la misma no fue significativa para ninguno de los sitios. Este resultado demuestra que en principio no representa un riesgo considerable a los organismos bentónicos, acuáticos, o a la salud humana, aunque es necesario realizar mayores estudios en la zona CDOR donde la concentración de TEF BaP podría ser significativa.

Con respecto a la relación con otros estuarios, la concentración de PAHs halladas en este trabajo es comparativamente cercana a la mitad del rango de los demás estuarios. De las cinco muestras analizadas en el presente, solo la que arrojó resultados más elevados (CDOR) es más cercana a los estuarios más impactados. Es necesario tener en cuenta que los demás estuarios presentan una mayor presión antrópica sobre sus cuencas, incluso con actividades portuarias que incluyen grandes fábricas, petroquímicas e industrias del petróleo, y ciudades de hasta 2 millones de habitantes.

Por último, y debido a que se hallaron concentraciones de PAHs dentro del rango ERL-ERM, es necesario realizar mayores estudios para determinar con mayor precisión la posible toxicidad asociada a la biota, y eventualmente a los seres humanos. Para ello, la realización de muestreos con diseños robustos y estacionales en el estuario del río Negro, tanto en agua como en sedimentos, es de suma importancia. Como complemento de los análisis en matrices abióticas, también es necesario el estudio de organismos, ya que los niveles hallados en sus tejidos reflejan la fracción biodisponible de los contaminantes presentes en el ambiente.

REFERENCIAS

Arias Andrés H. (2008). “Comportamiento de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH’s) en agua, sedimentos y organismos de la zona interna del estuario de Bahía Blanca.” Tesis doctoral. Bahía Blanca, UNS.

Arias Andrés H. Marcovecchio, Jorge E.; Freije, Rubén H.; Ponce-Velez, Guadalupe; Vázquez; Botello, Alfonso (2010). “Análisis de fuentes y evaluación de toxicidad equivalente de PAHs impactados en sedimentos en el estuario de Bahía Blanca, Argentina.” *Hidrobiológica*, vol. 20, núm. 1 pp. 41-55. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. Distrito Federal, México.

Bassani S., González C., Loyola L., Mohor Selim (2015). “Aspectos ambientales de la Provincia de Río Negro”. Documento de Trabajo N°12, Proyecto FAO UTF ARG 017 PROSAP. Desarrollo Institucional para la Inversión.

Baumard P., Budzinski H., Michon Q., Garrigues T., Burgeot T. & Bellocq J., (1998). “Origen y biodisponibilidad de PAHs en el mar Mediterráneo a través de registros en mejillones y sedimentos”. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 47, pp. 77-90.

Barletta M., Lima André R.A., Costa M. F., (2019). “Distribución, fuentes y consecuencias de nutrientes, compuestos orgánicos persistentes, metales y micro plásticos en estuarios de América del Sur.” *Science of the Total Environment*, pp. 1199–1218.

Boonyatumanond R., Wattayakorn G., Togo A., Takada H. (2006). “Fuentes y distribución de PAHs en sedimentos fluviales, estuariales y marinos de Tailandia”. *Marine Pollution Bulletin* 52 (2006) pp. 942–956.

CCME. (2011). *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, Canadian Environmental Quality Guidelines*. Environment Canada.

Colombo JC, Cappelletti N, Laschi J, Migoya MC, Speranza E, Skorupka CN (2006). “Sources, vertical fluxes, and equivalent toxicity of aromatic hydrocarbons in coastal sediments of the Río de la Plata Estuary, Argentina. *Environ Sci Technol* pp.734–740

Fabregat Enrique H. (2019). Proyecto “Estado Ambiental del rio Negro” Universidad Nacional de Rio Negro, pp. 20.

Isla F., Miglioranza K. S., González M., Ondarza Paola M., Shimabukuro Valeria M., Aizpún Julia E., Moreno Víctor J. (2010) “Distribución de contaminantes en sedimentos del

río Negro, Patagonia, Argentina”. *International Journal of River Basin Management*. Vol. 8, pp. 319–330.

Jiao W., Wang T., Khim J. S., Luo W., Hu W., Naile J. E., Giesy J. P., Lu Y. (2011). “PAHs en sedimentos superficiales en estuario y costa del norte de Bohai y Mar Amarillo” *Environ Geochem Health*. Springer.

Malinow Guillermo V. (2013). “Potencial y desarrollo hidroeléctrico Argentino” Instituto Argentino de Energía, Buenos Aires, pp. 36.

Miglioranza K. S., González M., Ondarza Paola M., Shimabukuro Valeria M., Isla Federico I., Fillmann Gilberto, Aizpún Julia E., Moreno Víctor J. (2013). “Evaluación de la contaminación en la Patagonia Argentina: PDBEs, OCPs y PCBs en diferentes matrices de la cuenca del río Negro”. *Science of the Total Environment*, pp. 275–285.

Monza Liliana, Loewy Ruth M., Savini Mónica C., Pechen Ana M. (2013) “Fuentes y distribución de hidrocarburos aromáticos y alifáticos en sedimentos del río Neuquén, Argentina Patagonia”.

Neff, J.M. “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons” (1985). En: Rand, G. M. & S. R. Petrocelli (Eds). “Fundamentos de toxicología acuática: Métodos y aplicaciones.” Taylor & Francis, pp: 416-454.

Nisbet I.C.T. & P.K. Lagoy. (1992). “Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)”. En: *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 16, pp. 290-300.

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.

López María C. (2016) “Determinación de calidad química del agua de la Cuenca baja del río Neuquén, asociadas a la actividad hidrocarburífera y agrícola”. Tesis de grado. UNCO.

Loewy, Ruth Miriam (2016) “Estudio multidisciplinario de la afectación del ambiente asociada a las actividades productivas de la región del alto valle. Distribución, destino y transporte”. PI 04/I200 UNCO.

Long Edward R., MacDonald D., Smith S., (1995). “Incidencia de efectos biológicos adversos dentro de rangos de concentraciones químicas en sedimentos marinos y - estuarinos”. Resumen de guías de sedimentos, pp. 81-87.

Oliva, Ana Laura (2015) “Acumulación de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs) en sedimentos y mejillines (*Brachidontes rodriguezii*) del Estuario de Bahía Blanca.” Tesis doctoral.

Perillo Gerardo M.E., Piccolo M. C. (1999). “Estuarios de Sudamérica: Dinámica y geomorfología”. Springer-Verlag Berlín Heidelberg.

Perillo G. M. E. (2013). “Tipos de estuarios y procesos físicos asociados”. En libro “Procesos Químicos en Estuarios”, Compilación UTN.

Piccolo M. C., Perillo G., (1997). “Geomorfología e hidrografía de los estuarios”. El mar Argentino y sus recursos pesqueros, Tomo 1 “Antecedentes históricos de las exploraciones en el mar y las características ambientales”. Mar del Plata.

Rey Héctor D. (1981) “De la Laguna El Juncal a las chacras del IDEVI.” Centro de Investigaciones Científicas (CIC). Viedma.

Rodríguez Agustina de la Cal (2015). “Análisis, biodisponibilidad y vigilancia de contaminantes orgánicos hidrofóbicos en el medio acuático.” Tesis doctoral, Barcelona.

Schulte, E.E. and Hopkins, B.G. (1996) “Estimation of Organic Matter by Weight Loss-on-Ignition. In: Magdoff, F.R., et al., Eds., Soil Organic Matter: Analysis and Interpretation, SSSA Special Publication Number 46, SSSA, Madison, pp. 21-31.

Simpson, C. D., Mosi, A. A., Cullen, W. R. & Reimer, K. J. (1996). “Composición y distribución de Hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos marinos superficiales del Puerto Kitimat, Canadá.” *Science of the Total Environment*, 181(3), pp. 265-278.

Soldano F. (1947) “Régimen y aprovechamiento de la red fluvial Argentina, parte II: Ríos de la región árida y de la meseta Patagónica”. Editorial Cimera, Bs. As. pp. 264.

Vane R., Harrison I., Kim A., (2006) “Evaluación de PAHS y PCBs en sedimentos superficiales en el estuario del río Clyde U.K.” *Marine Pollution Bulletin* 54: pp. 1301-6.

Wenning R., Batley G., Ingersoll C., Moore D., (2005). "Uso de guías de calidad de sedimento y herramientas relacionadas para la evaluación de sedimentos contaminados". Society of environmental toxicology and chemistry (SETAC).

Yuam D.X., Yang D.N., Terry L, I., Wade I., Qian Y.R., (2001). "Estado de los compuestos orgánicos persistentes en sedimentos de varios estuarios de China". Environmental Pollution 114, pp: 101-111.

Yunker M. B., Macdonald R. W., Vingarzan R., Mitchell R. H., Goyette D., S. Sylvestre. (2001). "PAHs en la Cuenca del río Fraser: Una evaluación crítica mediante ratios como indicadores de fuentes de PAHs y su composición. En: Organic Geochemistry 33 (4), pp: 489-515.

Yunker M. B., Macdonald R. W., Goyette D., Paton D. W., Fowler B. R., Sullivan D., (1999). "Ingresos antropogénicos y naturales de hidrocarburos en el estrecho de Georgia". The Science of the Total Environment 225, pp: 181-209.

Yongyong G., Kusheng W., Xia H., Xijin X., (2011). "Fuentes, distribución, y toxicidad de Hidrocarburos aromáticos policíclicos". En: Journal of Environmental Health, Vol. 73, Num 9. Researchgate.

Xia P., Meng X., Yin P., Cao Z., Wang X. (2011). "Registro sedimentario de 80 años de aportes de metales pesados en los sedimentos intermareales del estuario del río Nanliu, Golfo Beibu en el sur de China" Environmental Pollution 159: pp. 92-99.